



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

**ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

**POKROČILÉ KOMPOZITNÍ KONSTRUKČNÍ OCELI  
PRO POUŽITÍ V TAVENINÁCH TĚŽKÝCH KOVŮ**

ADVANCED COMPOSITE STRUCTURAL STEELS FOR APPLICATION IN HEAVY  
LIQUID METALS

**DISERTAČNÍ PRÁCE**

DOCTOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Ing. ROMAN HUSÁK

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. HYNEK HADRABA, Ph.D.

BRNO 2019

## ABSTRAKT

Cílem disertační práce byla příprava nových, pokročilých typů ODS ocelí s předpokládaným použitím v prostředí tavenin těžkých kovů. Byla ověřena možnost nového směru tvorby oxidické disperze v mikrostruktuře ODS ocelí metodou vnitřní oxidace prvků. Metodou vnitřní oxidace prvků byly připraveny nové typy ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy na bázi prvků z III. B a IV. B skupiny. Na základě analýzy poškození ODS ocelí v prostředí LBE byla navržena ochrana povrchu ODS oceli pomocí oxidické ochranné vrstvy. ODS ocel chráněná oxidickou vrstvou byla následně podrobena koroznímu testu v LBE.

Pro experimenty byly zvoleny tři třídy chromových ocelí: feriticko-martenzitická ocel 9Cr1WMnVTa a feritické oceli 14CrWTi a 17Cr1Mo. Byly připraveny oceli bez oxidické disperze a oceli zpevněné oxidickou disperzí na bázi Y-Ti-O. Na připravených ocelích byla provedena série mechanických testů, které měly ukázat efektivitu působení oxidické disperze připravené metodou vnitřní oxidace a metodou přímého přidání oxidů. Bylo zjištěno, že oxid s výrazně vyšší tvrdostí nelze v průběhu mechanického legování plně rozrušit a vytvořit tak jemnou oxidickou disperzi. Bylo ověřeno, že oxidickou disperzi lze vytvořit jak z čistého prvku (vnitřní oxidací), tak i přímým přidáním oxidu.

Byly připraveny stejné typy ocelí zpevněných novými typy komplexních oxidů na bázi Y, Ce, Hf, La, Sc a Zr. Chemické analýzy prokázaly, že všechny přidané prvky mohou vytvořit komplexní oxidy yttria a přidaného prvku. Byly provedeny výpočtové analýzy vlivu matrice a oxidické fáze na zpevnění oceli na základě důkladné analýzy mikrostruktury připravených ODS ocelí. Bylo zjištěno, komplexní oxidy dokáží velmi efektivně zvýšit pevnost ocelí za pokojových a zejména za zvýšených teplot.

Na základě provedených korozních testů 14Cr ODS oceli v prostředí tavenin Pb a LBE byla navržena ochrana povrchu ODS ocelí pomocí oxidické povrchové vrstvy. Účinnost ochranné vrstvy byla ověřena vysokoteplotním korozním testem oceli PM2000 v prostředí LBE. V průběhu korozního testu nedošlo k poškození ochranné vrstvy, i když došlo k prostupu atomů olova a bismutu oxidickou vrstvou.

## Klíčová slova

Mechanické legování, ODS ocel, EUROFER'97, 14CrWTi, 434 LHC, oxidické částice, PM2000, LBE, koroze

## ABSTRACT

Doctoral thesis was focused on preparing of new advanced ODS steels for use in heavy metal liquids environments. Possibility of new course for creating oxide dispersion in microstructure was verified by the course of internal oxidation of elements. By the internal oxidation method were prepared new ODS steels strengthened by complex oxides which were created by elements of IIIB and IVB group of elements. Based on analysis of damage ODS steels in LBE were designed surface protection of ODS steel by the oxide layer. The ODS steel protected by oxide layer was subjected to a corrosion test in LBE.

For the experiments were chosen class of chromium steels: ferritic-martensitic steel 9Cr1WMnVTa and ferritic steels 14CrWTi and 17Cr1Mo. Steels without oxide dispersion and steel strengthened by the dispersion based on Y-Ti-O oxides were prepared. On the steels were made series of mechanic tests which should reveal the effectivity of oxide dispersion on the strength of steel prepared by the internal oxidation method and by the direct addition of oxide elements. It was found that significantly harder oxide material couldn't be fully disrupted through the mechanical alloying and fine oxide dispersion couldn't be created. There was verified fine oxide dispersion could be created by the internal oxidation method and by the direct adding of oxide elements.

Same kind of steels strengthened by new kind of complex oxides based on Y, Ce, Hf, La, Sc and Zr were prepared. The chemical analyses have proven that all added elements could create complex oxide by the reaction with yttrium. The computational analyses for observing of matrix influence and oxide phase influence on strengthening of steels were performed. These computational analyses were based on microstructural analyses of ODS steels. There was found that the oxide particles could very effectively improve strength of steels at room temperature and especially at high temperature.

Based on corrosion tests of 14Cr ODS steel in liquid Pb and LBE environment were designed surface protection of ODS steel. The effectiveness of protective layer was verified by the high temperature corrosion test of PM2000 in LBE. No damage of oxide layer was observed although Pb and Bi diffused through protective layer.

## Keywords

Mechanical alloying, ODS steel, EUROFER'97, 14CrWTi, 434 LHC, oxide particles, PM2000, LBE, corrosion

#### Bibliografická citace

HUSÁK, R. *Pokročilé kompozitní konstrukční oceli pro použití v taveninách těžkých kovů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 138 s. Vedoucí disertační práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D..

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předloženou disertační práci vypracoval samostatně dle pokynů vedoucího disertační práce a použil jen prameny uvedené v seznamu literatury.

V Brně dne

.....  
Ing. Roman Husák

## **Poděkování**

V první řadě bych chtěl poděkovat vedoucímu práce Ing. Hynkovi Hadrabovi, Ph.D. za pomoc při řešení praktických i teoretických problémů a také za důležité rady, které mi byly z jeho strany v průběhu celého studia poskytovány.

Poděkování patří též zaměstnancům Akademie věd České Republiky Ústavu fyziky materiálů, kteří mi pomáhali s řešením teoretických problémů, praktických problémů, nebo mi pomáhali s testy a analýzami, které bych sám nezvládnul (Ing. Zdeněk Chlup, Ph.D., prof. Mgr. Tomáš Kruml, CSc., Ing. Milan Heczko, Ph.D., Ing. Zdeněk Balík). Zvláště pak patří poděkování celé skupině Křehkého lomu, ve které bylo pro tvorbu disertační práce velmi přátelské a nápomocné prostředí.

Poděkování patří také kolegům na externích pracovištích, kteří podali pomocnou ruku v průběhu celé disertační práce a velmi pomohli například při zhutňování práškových materiálů (Ing. Viktor Puchý, Ph.D.), při provádění korozních testů v taveninách těžkých kovů (Dr. Anna Hojná a Dr. Fosca Di Gabriele), nebo při analýzách mikrostruktury pomocí TEM (Ing. Jan Michalička).

V neposlední řadě patří poděkování rodině i přátelům za neutuchající důvěru, bez které by bylo sepsání této práce mnohem složitější.

Za to vám všem patří mé srdečné a převeliké díky.

## Obsah

1.	Úvod .....	9
2.	ODS oceli .....	10
2.1.	Kandidátní materiály pro budoucí generace jaderných zdrojů energie .....	10
2.2.	Mechanické legování a výroba ODS oceli .....	11
2.2.1.	Podmínky ovlivňující mechanické legování .....	15
2.3.	Oxidické částice v ODS ocelích .....	18
2.3.1.	Příčina zvýšení pevnosti v ODS ocelích .....	19
2.3.2.	Kandidátní prvky pro tvorbu oxidické disperze .....	24
3.	Koroze ocelí v prostředí tekutých kovů .....	30
4.	ODS ocel se zvýšeným obsahem hliníku se zvýšenou korozivzdorností .....	39
5.	Definice cílů disertační práce .....	45
6.	Experimentální část .....	46
6.1.	Použité práškové materiály .....	46
6.2.	Mechanické legování .....	51
6.3.	Zhutňování a tepelné zpracování připravených práškových materiálů .....	52
6.4.	Analýzy provedené na materiálech připravených mechanickým legováním. .	53
6.5.	Popis přípravy a testů provedených na materiálu PM2000 .....	54
7.	Výsledky .....	58
7.1.	Příprava ODS ocelí přímým přidáním oxidů a jejich příprava vnitřní oxidací	58
7.1.1.	Výsledky pozorování mikrostruktury .....	59
7.1.2.	Výsledky mechanických zkoušek .....	62
7.2.	Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy .....	67
7.2.1.	Výsledky měření hustoty a tvrdosti ODS ocelí s komplexními oxidy ...	67
7.2.2.	Výsledky tahových zkoušek ocelí s 9 hm. % chrómu .....	68
7.2.3.	Výsledky analýzy mikrostruktury ocelí s 9 hm. % chrómu .....	70
7.2.4.	Výsledky tahových zkoušek ocelí se 14 hm. % chrómu .....	75
7.2.5.	Výsledky analýzy mikrostruktury ocelí se 14 hm. % chrómu .....	76
7.2.6.	Výsledky tahových zkoušek ocelí se 17 hm. % chrómu .....	80
7.2.7.	Výsledky analýzy mikrostruktury ocelí se 17 hm. % chrómu .....	81
7.3.	Korozní odolnost ODS ocelí v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi a návrh ochrany povrchu ocelí .....	85

7.3.1.	Výsledky mechanických zkoušek oceli PM2000 .....	85
7.3.2.	Analýza ochranné vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3$ na oceli PM2000.....	87
8.	<b>Diskuze</b> .....	90
8.1.	Příprava ODS ocelí přímým přidáním oxidů a jejich příprava vnitřní oxidací	90
8.2.	Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy.....	96
8.3.	Korozní odolnost ODS ocelí v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi a návrh ochrany povrchu ocelí.....	102
9.	<b>Závěr</b> .....	105
10.	<b>Seznam použitých symbolů</b> .....	107
11.	<b>Seznam hodnot použitých ve výpočtech</b> .....	108
12.	<b>Seznam obrázků</b> .....	109
13.	<b>Seznam tabulek</b> .....	114
14.	<b>Přílohy</b> .....	116
14.1.	Seznam příloh .....	116
15.	<b>Použitá literatura</b> .....	125
16.	<b>Seznam publikací</b> .....	134
17.	<b>Seznam konferenčních příspěvků</b> .....	136



# 1. Úvod

Podle výsledků IEO (International Energy Outlook) z roku 2013 se spotřeba elektrické energie každý rok celosvětově zvyšuje zhruba o 2 %. V blízké době, už v roce 2040, by celosvětová spotřeba energie mohla dosáhnout až dvojnásobku dnešní spotřeby. V současné době je více než 80 % elektrické energie vyráběno spalováním fosilních paliv. Celosvětový nárůst poptávky po elektrické energii a s tím související problémy s dopady její výroby na naše životní prostředí jsou již dnes nepřehlédnutelné [1, 2].

Omezení produkce elektrické energie spalováním fosilních paliv, která byla přijata jako následek prudkého růstu skleníkových plynů v atmosféře, vedla k obnovení úvah o širším využití atomové energie k produkci elektrické energie. Pomocí jaderných reaktorů může být vyrobeno velké množství elektrické energie, a to bez okamžitých následků pro životní prostředí. Technologická a ekonomická spolehlivost jaderné energetiky byla v minulosti demonstrována praktickým použitím jaderných reaktorů po celém světě.

Bylo navrženo kolem 130 různých konceptů, z kterých bylo společností GIF (The Generation IV. Forum) vybráno 6 typů jaderných reaktorů IV. generace, které jsou v současné době dále rozvíjeny. Hlavním faktorem, který nyní limituje případnou stavbu těchto reaktorů, jsou nároky na použité konstrukční materiály. Nové typy konstrukčních materiálů musí, ve srovnání s doposud používanými materiály, odolávat většímu radiačnímu poškození a zachovat si dostatečnou pevnost a houževnatost za vyšších teplot.

Jedním z typů reaktorů, který byl zařazen do šestice vybraných reaktorů, je reaktor chlazený taveninami těžkých kovů (olovo, slitina olovo-bismut). Tyto taveniny působí na konstrukční materiály jako velmi agresivní korozní prostředí. Dalším problémem, který se vyskytuje u materiálů, které byly v kontaktu s roztaveným kovem je jejich výrazné zkrěnutí (LME – liquid metal embrittlement). Pracovní teplota tohoto typu reaktoru se navíc pohybuje mezi 500 – 550 °C, a takto vysoké teploty kladou vysoké nároky na creepovou odolnost ocelových součástí. Podobné požadavky jsou kladeny i na konstrukční materiály pláště budoucích fúzních reaktorů, jejichž některé koncepty počítají s využitím chladiwa na bázi taveniny Pb-Li.

Tato práce se zabývá vývojem nových typů ocelí zpevněných oxidickou disperzí – ODS ocelí pro aplikace v prostředí tavenin olova.

## 2. ODS oceli

### 2.1. *Kandidátní materiály pro budoucí generace jaderných zdrojů energie*

Na počátku 70. let 20. století byly vyvinuty Cr-Mo oceli jako konstrukční materiály opláštění jaderných reaktorů. Po odstavení elektrárny je však nutné zajistit likvidaci, případně recyklaci materiálu, který byl vystaven radiaci. Z tohoto důvodu započal výzkum ocelí, které by měly lepší vlastnosti v oblasti radiačního poškození, jako je například transmutace obsažených prvků nebo jejich dlouhý poločas rozpadu. Tento výzkum byl na počátku vzniku tzv. nízko-aktivačních (reduced-activation) ocelí [3, 4].

Mezi prvními byla vyvinuta ocel s feriticko-martenzitickou matricí a vznikl tak druh oceli označované jako RAFM (reduced-activation ferritic/martensitic). Tato ocel vycházela z původní Cr-Mo oceli T91. Tato ocel však obsahuje Mo a Nb, které by mohly během radiačního působení podléhat transmutaci, a proto byly nahrazeny W a Ta. Výzkum ukázal, že míra radiačního poškození těchto ocelí je až o dva řády nižší ve srovnání s původními Mo-Nb ocelmi. V případné průmyslové výrobě však musí být technologický proces uzpůsoben tak, aby obsah nevhodných prvků v oceli byl co nejvíce eliminován. Zejména obsah Nb musí být menší než 1 ppm, aby byly splněny kritéria pro případnou recyklaci nízko-aktivační oceli. Také musí být výrazně snížen i obsah Mo, Ni, Co, N, B, Cd a Ag. Tyto prvky mohou podléhat transmutaci, nebo působit jako pasti pro nečistoty [4, 5].

V závislosti na požadavcích na vývoj nízko-aktivačních materiálů došlo v 80. letech 20. století ke koordinaci aktivit několika výzkumných skupin do Mezinárodní agentury pro energii (International Energy Agency – IEA) ve snaze o nalezení reprezentativních RAFM ocelí a posouzení jejich vhodnosti pro použití ve fúzních reaktorech. Na základě toho došlo k paralelnímu výzkumu několika typů ocelí v USA, Japonsku a Evropě. V Japonsku vznikly slitiny série JLF a oceli s označením F-82 (8Cr-2WVTa) a F-82H (8Cr - 0,5Mn - 0,2V - 2W - 0,04Ta - 0,1Si), evropskou agenturou EURATOM byly vyvinuty slitiny OPTIFER (9Cr - 1W - 0,06Ta - 0,26V) a EUROFER'97 (8~9Cr - 0,4~0,6Mn - 0,2~0,3V - 1~1,2W 0,06~0,1Ta) a v USA byly navrženy oceli 9Cr-2W-V a 9Cr-2W-V-Ta (8,5~9Cr - 2W - 0,45Mn - 0,25V - 0,07Ta - 0,2Si). Výsledkem výzkumu RAFM ocelí byla konečná volba kandidátní nízkoaktivační oceli 9CrWVTa EUROFER'97 pro evropský koncept fúzní elektrárny DEMO.

Tento materiál vznikl společným vývojem FZK (Forschungszentrum Karlsruhe) a CEA (The French Alternative Energie and Atomic Energy Commision). Vhodnost tohoto materiálu jako konstrukčního materiálu byla a je studována včetně charakterizace základních vlastností a popisu radiačního poškození až do 70 dpa [4-7].

V 70. letech 20. století byl navržen nový způsob precipitačního zpevnění ocelí, ve snaze zlepšit jejich vysokoteplotní pevnostní vlastnosti, a to vnesení nanometrické oxidické disperze do mikrostruktury oceli (ODS – oxide dispersion strengthened). Tento koncept zpevnění byl použit i pro výše popsanou ocel EUROFER'97 a byla vytvořena ocel ODS EUROFER'97 [8, 9].

Oceli zpevněné oxidickou disperzí (ODS oceli) jsou také vhodným kandidátním materiálem pro termojaderné reaktory IV. generace. Splňují několik důležitých parametrů, které je pro tuto úlohu předurčují: dobrou korozivzdornost, dobré mechanické vlastnosti za pokojových a zvýšených teplot a také dobrou odolnost proti radiačnímu poškození.

## ***2.2. Mechanické legování a výroba ODS oceli***

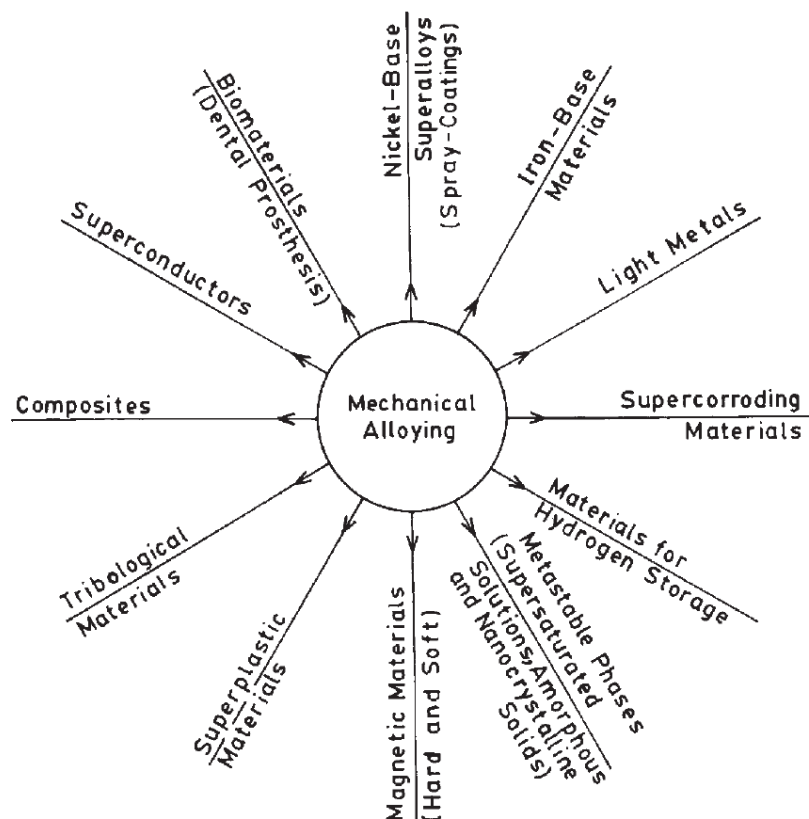
Mechanické legování je technologický postup přípravy slitinových práškových materiálů pro další zpracování postupy práškové metalurgie. Tento postup dovoluje připravit homogenní slitinový prášek smícháním čistých prvků v práškovém stavu a jejich následným zpracováním pomocí kulových mlýnů [10, 11]. V průběhu mechanického legování dochází k reakci mezi čistými povrchy práškových materiálů v pevném stavu za pokojové teploty, za vzniku práškové slitiny.

Proces mechanického legování byl vyvinut a patentován firmou INCO (International Nickel Copany) na začátku 60. let 20. století. Firma INCO financovala výzkumné laboratoře Paul D. Merica Research Laboratory. V těchto výzkumných laboratořích pracoval J.S. Benjamin, který je nazýván „otcem mechanického legování“. Je ale vhodné zmínit, že samotný termín mechanické legování nepochází od Benjamina, ale od Ewan C. MacQueena, který pracoval jako patentový úředník pro firmu INCO. Se svým týmem Benjamin vyvíjel niklovou superslitinu zpevněnou oxidickou disperzí. Výsledkem této snahy byl nový výrobní postup – mechanické legování a nová oxidicky zpevněná niklová slitina připravená z práškových materiálů - čistého niklu, hrubších částic chromu, předlegované slitiny niklu, hliníku a titanu a velmi jemného oxidu yttritého [10-13].

Mechanické legování lze využít k výrobě slitin, které je velmi složité, nebo nemožné vyrobit klasickými konvenčními metodami odlévání, jako jsou nerovnovážné slitiny a kompozitní materiály [11, 12]. Příkladem může být směs olova a mědi v poměru 1:1. V průběhu tuhnutí taveniny této slitiny dochází k separování mědi a olova. Připravit přijatelnou směs je možné pouze intenzivním mícháním taveniny během chladnutí. Slitina připravena pomocí mechanického legování je tvořena velmi jemnou disperzí mědi v měkčí olověné matici [11]. Pomocí mechanického legování je možné vytvořit i slitiny z komponent, které mají výrazně rozdílné teploty tavení, jako je tomu například u ODS ocelí. Teplota tavení uhlíkové oceli je 1539 °C a s případným legováním se může tato teplota mírně snížit. Teplota tavení oxidu yttritého, který se používá jako zpevňující fáze v ODS ocelích je 2425 °C. Rozdíl mezi teplotami je téměř 1000 °C a je prakticky nemožné vytvořit ODS ocel pomocí konvenčních metalurgických postupů.

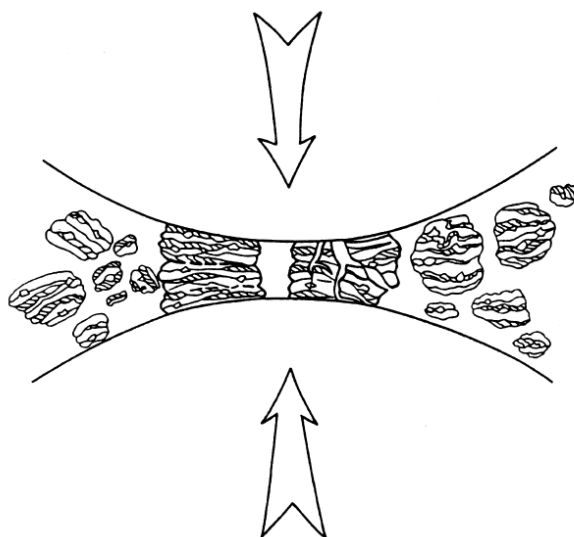
Pokud bychom chtěli rozdělit ODS oceli podle matrice, tak bylo mechanické legování použito pro výrobu feritických ODS ocelí [14-22]. Tyto oceli obsahují od 14 hm. % chrómu až po 18 hm. % chrómu. Tento obsah zajišťuje tvorbu čistě feritické struktury a dobré korozní vlastnosti oceli. Vyšší obsah chrómu se pro ODS oceli již nedoporučuje, protože může způsobit vysokoteplotní zkřehnutí. Další skupinou ocelí, na které se výzkum soustředil, byly oceli s feriticko-martenzitickou maticí [23-26]. Jak bylo uvedeno výše, v této třídě ocelí byla vyvinuta nízko-aktivační ocel EUROFERU'97, která je kandidátním konstrukčním materiálem pro termojaderné reaktory. Tato ocel obsahuje 9 hm. % chrómu, ale ve výčtu zkoumaných ocelí jsou i oceli s 10 a 12 hm. % chrómu [23, 24].

Na Obr. 1 je ukázáno, že mechanické legování se nepoužívá pouze pro přípravu ODS ocelí, ale i k přípravě mnoha dalších materiálů. Mechanické legování může být použito pro přípravu austenitických ocelí [27] a ODS austenitických ocelí [28], ODS niklových superslitin [29], ODS kobaltových superslitin [30], ODS wolframových superslitin [31] a nebo vysoce entropických slitin (high entropy alloys) [32, 33].



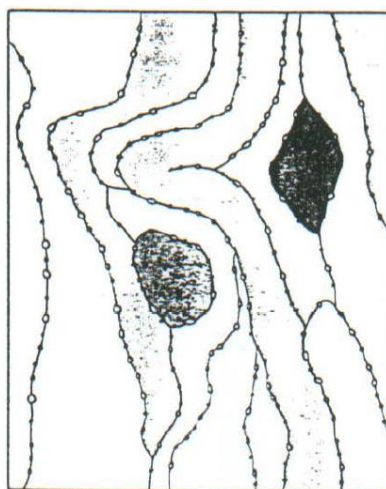
Obr. 1 Přehled materiálů, které mohou být vyrobeny pomocí mechanického legování (převzato z [13]).

Proces mechanického legování se skládá ze dvou základních efektů, které se v průběhu procesu neustále opakují. Jedná se o studené spojování práškových částic a o fragmentaci tvrdých, zpevněných nebo již spojených částic pod účinkem rázu mlecích koulí. Díky tomu dochází ke tvorbě částic tvořených směsí výchozích prášků. Tyto částice mají lamelární strukturu, která se v průběhu legování postupně zjemňuje. Vznik lamelární struktury je zjednodušeně ukázán na Obr. 2. Neustálým opakováním tohoto procesu je mikrostruktura tvořena natolik jemnou lamelární strukturou, že se jedná o tuhý roztok [11, 12].



**Obr. 2 Účinek působení mlecích koulí na práškový materiál a tvorba lamelární struktury (převzato z [10]).**

V průběhu mechanického legování, závisí na schopnosti každého prvku, jak dokáže snášet deformaci a také na jeho relativní tvrdosti, na které závisí schopnost udržet si původní tvar. Ve slitině, kterou Benjamin připravoval společně se svým týmem, byl nejměkčím prvkem nikl (638 HV), který působil jako tmel, který spojoval všechny ostatní prvky. Chrom je tvrdší (1060 HV) a díky úderům koulí tvořil ploché úlomky, které se postupně zapracovávaly do měkkého niklu. Oxid yttritý se ukládal podél studených svarů jednotlivých prachových částic. Schéma struktury částice takto připravené směsi je uvedeno na Obr. 3 [10-13].



**Obr. 3 Schéma struktury materiálu tvořeného prvky s rozdílnou tvrdostí po mechanickém legování (převzato z [11]).**

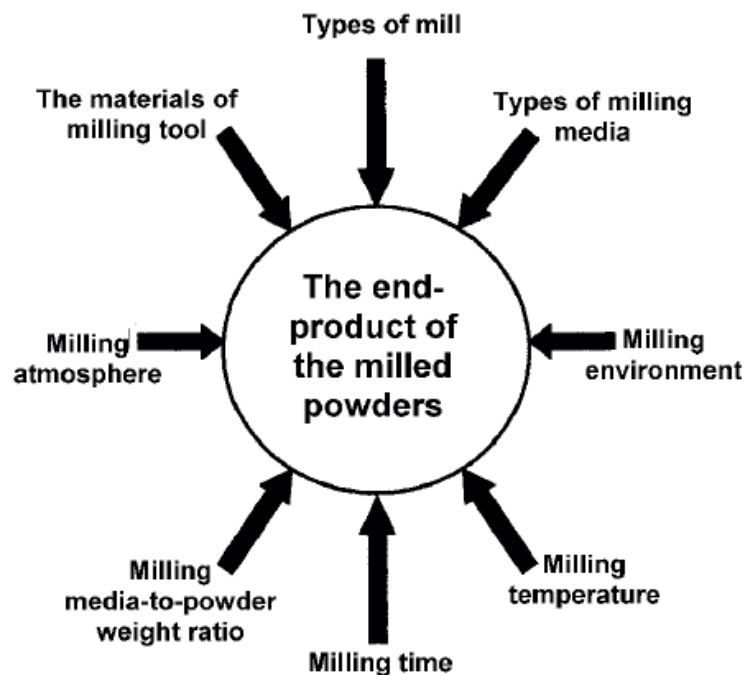
Proces mechanického legování má několik předností, kterých je využíváno ke zlepšení výroby, zrychlení výroby, nebo k umožnění výroby různých práškových materiálů.

- 1) Díky mechanickému legování je homogenita v jemném práškovém materiálu nezávislá na vstupní velikosti částic.
- 2) Jemnou homogenní disperzi lze pomocí mechanického legování vytvořit z prachových částic o velikosti 1  $\mu\text{m}$  a menších. Zároveň se dosahuje vysoké koncentrace legujících prvků bez přítomnosti vzduchu.
- 3) Mechanické legování představuje proces studeného legování, který lze použít pro nebezpečné operace. S náležitou opatrností lze poté vytvořit i slitiny z materiálů, které by se v průběhu konvenčního zpracování (odlévání) mohly vznítit.

### **2.2.1. Podmínky ovlivňující mechanické legování**

Mechanické legování je komplexní proces (Obr. 4), který je možné ovlivnit mnoha faktory. Tyto faktory určují nastavení celého procesu tak, aby jeho výsledkem byla homogenní směs výchozích prášků. Je známo, že vlastnosti výsledného prášku jako je třeba velikost zrn, úroveň deformace nebo amorfizace závisí právě na podmínkách mletí. Čím důkladnější je řízení všech parametrů procesu a čím důkladněji jsou mlecí podmínky kontrolovány, tím lepší finální produkt lze získat. Zde je zevrubný seznam, co vše je možné ovlivnit během procesu mechanického legování:

1. typ mlýnu (atritor, SPEX, planetový....),
2. typ mlecího média (koule, tyčinky....),
3. materiál mlecího média (kov, keramika....),
4. mlecí atmosféra (vzduch, inertní atmosféra....),
5. mlecí prostředí (mletí za sucha, mletí za mokra),
6. BPR - Ball-powder ratio (váhový poměr mlecích koulí a mletého materiálu),
7. teplota mletí,
8. čas mletí,
9. rychlost mletí.



Obr. 4 Přehled podmínek, které ovlivňují mechanické legování (převzato z [12]).

Důležitým faktorem pro správné zpracování práškového materiálu na výsledný produkt je i tzv. dopadová energie (impact energy). V přehledu není uvedena, protože tato energie je výsledkem několika faktorů, které uvedeny jsou. V první řadě závisí na typu použitého mlýnu, protože každý typ mlýnu má jinou trajektorii pohybu mlecího média během mletí. Nejčastěji se používají tři typy mlýnů, podle toho, kolik materiálu je třeba vyrobit. Pro výrobu několika gramů materiálu (do 10 g) se většinou používá mlýn typu SPEX [14, 31]. Při výrobě většího množství (10-500 g) se využívá kulový planetový mlýn, který patří mezi nejčastěji používané [15, 16, 18, 20, 21, 27, 28, 30, 32-35]. Pro výrobu velkého množství materiálu se využívá mlýn atritorového typu [16, 17, 23, 25, 29]. Další faktor, který přispívá k velikosti dopadové energie mlecích těles je jejich materiál a velikost. Materiál mlecích těles by měl být v ideálním případě naprosto stejný, jako materiál, který je zpracováván, aby nedošlo k jeho kontaminaci. Samotná velikost mlecích těles má také svoji roli. Má vliv na rekrystalizační teplotu, morfologii a velikost výsledného práškového produktu. Pokud je během mletí použita sada mlecích těles, které mají různou velikost, dosáhne se většího počtu studených spojů a rozpadů než při použití koulí jednotné velikosti. To je způsobeno především náhodným charakterem pohybu mlecích těles v mlecí nádobě vlivem rozrušování ustáleného pohybu, ke kterému dochází v případě použití mlecích těles stejné velikosti. V práci Qian Zhao et al. [21] jsou použity



koule o průměru 6 a 10 mm. V práci Man Wang et al. [28] byly použity koule o třech rozměrech – 20 mm, 10 mm a 6 mm. Celková dopadová energie, která je kombinací těchto faktorů má zásadní vliv na vývoj mikrotvrdosti v průběhu mechanického legování [10, 12, 13].

Dalším důležitým parametrem je BPR. Jedná se o váhový poměr mezi mlecími koulemi a zpracovávaným materiálem. Při zvyšujícím se BPR se zmenší volná cesta pohybu koulí a dochází tak k více srážkám, zatímco při nízkém BPR je frekvence kolizí velmi nízká. Nejefektivnější poměr BPR se pohybuje mezi 5:1 a 30:1 [10, 12, 13]. Ve vědeckých pracích je nejčastěji použitý váhový poměr 10:1 [14-16, 20, 24, 29-31, 34]. Objevují se ale i práce s jiným poměrem – 5:1 [18, 28], 15:1 [21, 22, 32, 33], nebo 20:1 [17, 27].

Za jeden z nejdůležitějších parametrů je považována rychlost mletí, nebo spíše rychlost otáčení mlecí misky v případě planetového mlýnu a rychlost otáčení hnací hřídele v případě atritoru. Pokud je rychlost příliš nízká je mletí velmi dlouhé a výsledný materiál má nízkou homogenitu, která je způsobena malou kinetickou energií, která na prachové částice působí. Při zvýšení rychlosti nad optimální úroveň sice snížíme dobu mletí, ale může se stát, že se sníží i efektivita, neboť díky kratšímu času není zajištěna potřebná doba pro difúzi tuhým roztokem. Velmi vysoká rychlost může mít také za následek přílišné zahřívání a vyšší otěr mlecích těles, což může vést ke kontaminaci finálního produktu [10, 12, 13]. Díky těmto omezením a nebezpečím se ve většině prací zabývajících se mechanickým legováním dočteme, že rychlost mletí byla mezi 200- 400 ot/min. Najdou se ale i výjimky, které používají nižší rychlosti (Hilger et. al. [16] 150 ot/min) a nebo mnohem vyšší (Nagini et. al. [26] 700 ot/min, Hilger et. al. [16] 1000 ot/min).

Důležitými parametry, které ovlivňují konečný materiál po mechanickém legování je i druh použité atmosféry, která je v mlecí nádobě v průběhu mletí a také doba mletí. Vzhledem k tomu, že během mletí dochází k fragmentaci částic a tvorbě stále nových čistých povrchů, je nutné materiály zpracovávat v ochranné atmosféře. Jedná se především o materiály, které podléhají korozi. Může se stát, že během následného zhutnění bude v materiálu velké množství oxidických částic vzniklých korozí. Většinou se jako ochranný plyn používá argon, ale objevují se i jiné plyny. Používá se například dusík, helium nebo směs Ar + 4 % H [22, 28].

Doba mletí by se neměla zbytečně prodlužovat nad nezbytnou dobu. Mechanické legování je prakticky hotové, jakmile má každá prachová částice stejné chemické složení

jako celá vsázka na počátku mletí a s prodlužující dobou mletí se pouze zvyšuje nebezpečí kontaminace vsázky z mlecí nádoby a mlecích koulí [10, 12, 13]. Kompletní přehled mlecích podmínek nalezených v literatuře je uveden v příloze v tabulce Tab. 23.

### **2.3. Oxidické částice v ODS ocelích**

V energetickém průmyslu je neustálá poptávka po zvyšování efektivnosti výroby. Jedním z možných způsobů zlepšení efektivity výroby elektrické energie v tepelných elektrárnách je zvýšení pracovní teploty. Například materiál EUROFER'97 je možné používat do teplot kolem 550 °C, zatímco jeho oxidicky zpevněnou variantu ODS-EUROFER je možné použít až do teploty 650 °C [6]. Během testování mechanických vlastností bylo prokázáno, že rovnoměrná disperze jemných oxidických částic zlepšuje mechanické vlastnosti materiálu: u oceli typu EUROFER'97 bylo zjištěno, že přidání 0,3 obj. %  $Y_2O_3$  do matrice zvýší pevnost oceli až o 50 % a současně zlepší její mechanické vlastnosti za vyšších teplot. Mez pevnosti ODS verze materiálu EUROFER'97 byl kolem 950 MPa, oproti 650 MPa v případě oceli EUROFER'97 bez přidané jemné oxidické disperze [8, 9]. Působení oxidických částic na zvýšení pevnostních vlastností ocelí bude popsáno v kapitole 2.3.1. „Příčina zvýšení pevnosti v ODS ocelích“.

Pro dosažení odpovídajícího efektu zpevnění oxidickými částicemi je důležité, aby tyto částice byly v materiálu rozmístěny rovnoměrně v objemu zrna i na hranicích zrn tak, aby byl potlačen vliv hranic zrn [36]. V oxidicky zpevněných ocelích se ale objevují také větší částice, většinou karbidy chromu typu  $M_{23}C_6$ , které jsou vyloučeny po hranicích zrn [37].

ODS ocel zpevněná oxidickou disperzí (Oxide Dispersion Strengthened steel) byla poprvé zmíněna v textu amerického patentu J.J. Fishera v roce 1978 [38]. Tento patent byl zaměřen na výrobu nových feritických slitin pro použití v rychlém štěpném reaktoru chlazeném tekutým kovem. Základním materiálem byla feritická ocel s obsahem chromu mezi 13 – 20 %. Chrom zajišťuje pevnost, oxidační odolnost a feritickou strukturu i za vysokých teplot. Přidáním dalších prvků, jako jsou Ti (0,2-2 hm. %) a Mo (do 2 hm. %) byla zvýšena oxidační odolnost a tažnost oceli. Do oceli byl také přidán  $Y_2O_3$ , který v mikrostruktuře oceli vytvořil jemnou oxidickou disperzi. Obsah  $Y_2O_3$  se pohyboval kolem 0,25 obj. %. Tento nízký objem oxidů v matrici byl zvolen tak,

aby materiál dostatečně zpevnil, souběžně došlo k zabránění rekrytalizace mikrostruktury za vyšších teplot a zároveň nedošlo k výraznému zkřehnutí oceli [38]. Pro tvorbu oxidické disperze byl použit  $Y_2O_3$ , především pro nízkou difúzní rychlost a nízkou rozpustnost yttria v železe a vysokou teplotní stabilitu  $Y_2O_3$ .

### 2.3.1. Příčina zvýšení pevnosti v ODS ocelích

ODS oceli vykazují velmi dobré pevnostní parametry, a to i za vysokých teplot. Těchto dobrých parametrů je dosaženo kombinací několika jevů. Ke zlepšení mechanických vlastností dochází především z důvodu přítomnosti jemných oxidických částic, které jsou v matici vyloučeny ve formě homogenní disperze. Tato oxidická disperze působí jako překážka pro pohyb dislokací a brání také hrubnutí zrn.

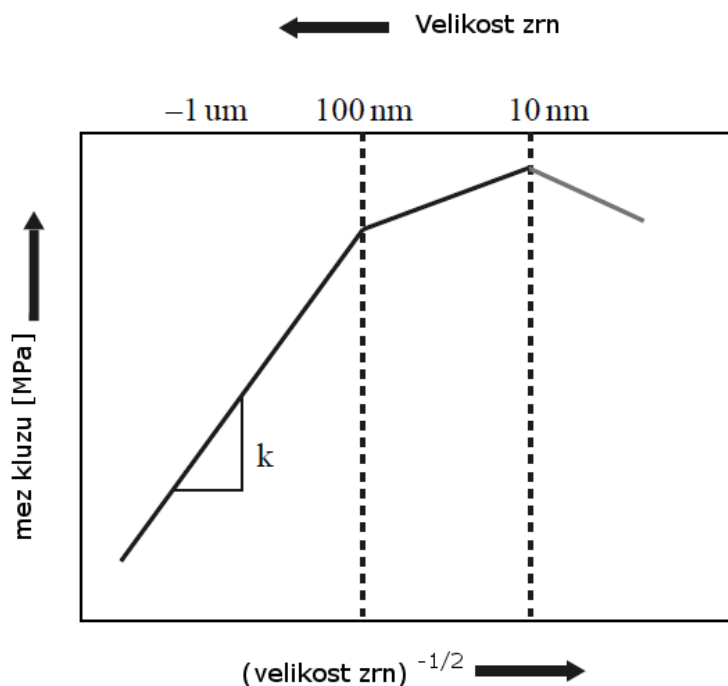
Když je u kovových materiálů zmenšována velikost zrn dochází nárůstu meze kluzu. Tento jev je popsán Hallovým-Petchovým vztahem rovnice (1) [39, 40]:

$$\sigma(d) = \sigma_0 + \frac{k_{(HP)}}{\sqrt{d}} \text{ [MPa]}, \quad (1)$$

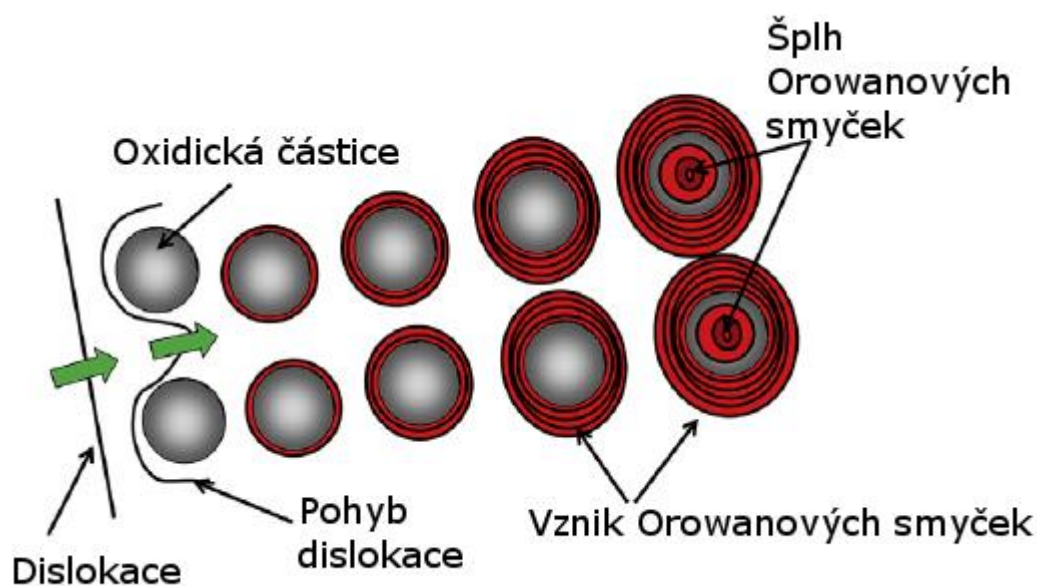
kde  $\sigma_0$  [MPa] je napětí v jednom velkém krystalu,  $d$  [m] je velikost zrn a  $k_{(HP)}$  je materiálová konstanta.

Kvůli skutečnosti, že Hallův-Petchův zpevňující mechanismus je založen na pohybu dislokací, tak se předpokládá ztráta účinnosti zpevnění se zvyšující se teplotou. Hallův-Petchův vztah také neplatí pro ultrajemné materiály s velikostí zrn pod 10 nm. Na Obr. 5 lze vidět vývoj meze kluzu v závislosti na velikosti zrna. U ultrajemných materiálů dochází ke ztrátě pevnosti, jelikož objemový podíl hranic zrn převažuje nad objemovým podílem samotných zrn a nedochází tak ke zpevnění [40].

Výpočet pevnosti materiálu obsahujícího jemné precipitáty vyžaduje zahrnutí více zpevňujících mechanismů. Pevnost takového materiálu není dána pouze velikostí zrna, ale také příspěvkem Orowanova zpevnění v důsledku pohybu dislokací přes tyto precipitáty – viz Obr. 6. Pokud je příspěvek Orowanova zpevnění mnohem větší než Hallovo-Petchovo zpevnění, je velmi těžké posoudit příspěvek samostatného Hallova-Petchova zpevnění [40].



Obr. 5 Zjednodušené znázornění Hallova-Petchova vztahu (převzato z [41]).



Obr. 6 Interakce disperze jemných částic a pohybující se dislokace - vytvoření Orowanovy smyčky kolem částice při průchodu dislokace (převzato z [42]).

Hazzledine [43] popsal tuto synergii zpevnění pomocí součtu přímého zpevnění – vlivem přítomnosti precipitátů (disperzoidů) v matrici a nepřímého zpevnění – vlivem závislosti zpevnění na velikosti zrn. Podle Hazzledineho modelu (rovnice 2) lze vypočítat hodnotu meze kluzu materiálu ( $\sigma_y$ ) s jemnými částicemi pomocí kombinace pevností

samotné matrice ( $\sigma_m$ ), nepřímého zpevnění vlivem velikost zrn ( $\sigma_i$ ) a přímého zpevnění vlivem přítomnosti precipitátů ( $\sigma_d$ ) [40, 43].

$$\sigma_y = \sigma_m + \sigma_i + \sigma_d \quad [MPa] \quad (2)$$

Příspěvek nepřímého zpevnění  $\sigma_i$  [MPa] se určí jako:

$$\sigma_i = \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \quad [MPa] \quad (3)$$

kde  $k_{HP}$  je Hallův-Petchův koeficient [ $MPa \times \mu m^{1/2}$ ] a  $d$  je průměrná velikost zrna [ $\mu m$ ].

Příspěvek přímého zpevnění  $\sigma_d$  [MPa] se určí jako:

$$\sigma_d = \frac{MGb}{d_p} \times \sqrt{\frac{6f}{\pi}} \quad [MPa] \quad (4)$$

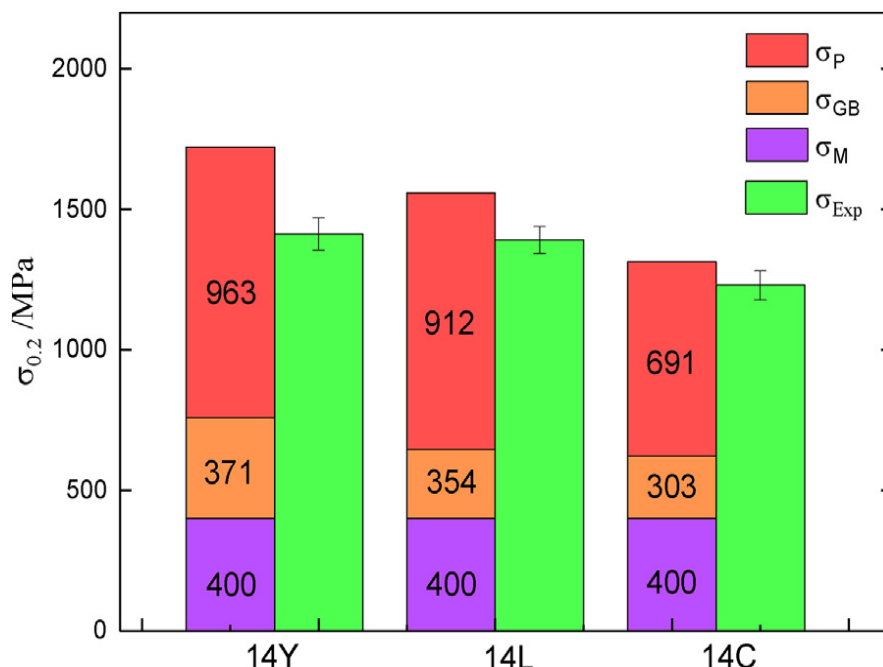
kde  $M$  je Taylorův faktor,  $G$  je modul pružnosti ve smyku [GPa],  $b$  je Burgersův vektor [nm],  $d_p$  je průměrná velikost částic [nm] a  $f$  je objemový podíl částic.

Tento výpočet, nebo jeho mírné obměny, je hojně používán pro výpočet meze kluzu ocelí zpevněných oxidickou disperzí [40, 44-46]. V experimentální části této práce byly použity dvě různé modifikace rovnice pro výpočet přímého zpevnění. První podle rovnice (4) a druhý podle následující rovnice (5):

$$\sigma_{particles} = \frac{0,81MGb}{2\pi \times \sqrt{1-\nu}} \times \frac{\ln\left(\frac{2 \times \sqrt{2r/3}}{2b}\right)}{\sqrt{2\pi/3f} \times r} \quad [MPa] \quad (5)$$

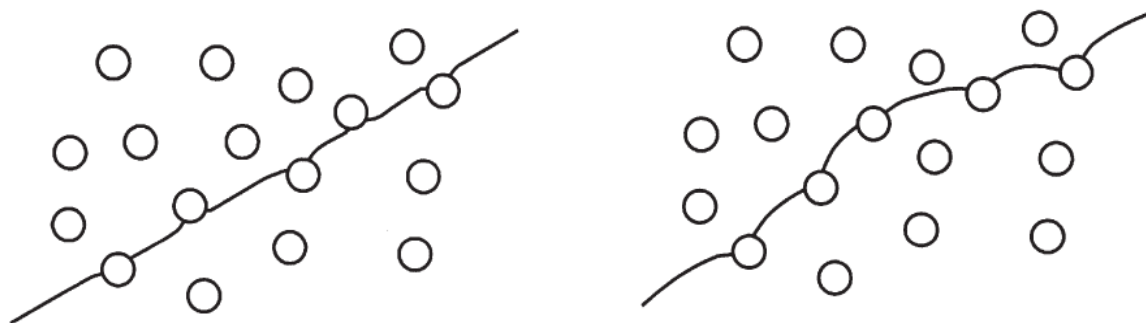
kde  $M$  je Taylorův faktor,  $G$  je modul pružnosti ve smyku [GPa] je,  $b$  je Burgersův vektor [nm],  $\nu$  je Poissonova konstanta,  $r$  je poloměr precipitátu [nm] a  $f$  [-] je objemový podíl precipitátů.

Většinou je ovšem dosaženo vyšších mezí kluzů pomocí výpočtu ve srovnání s experimentálními metodami (viz Obr. 7). Tento rozdíl je dán přítomností velkých částic na hranicích zrn a pórů vzniklých během zhutňování práškových materiálů [44].



**Obr. 7** Srovnání vypočtených hodnot meze kluzu a hodnot meze kluzu získaných z tahových zkoušek pro 14Cr ODS ocel s yttriovými oxidy (14Y), lanthanovými oxidy (14L) a cérovými oxidy (14C) (převzato z [44]).

Jemná oxidická disperze působí nejen jako překážka pro pohybující se dislokace, ale také jako překážka pro růst zrn. Disperze jemných částic vyvíjí sílu a napětí na nízko-úhlové a vysoko-úhlové hranice zrn a napomáhá tak k brzdění růstu zrn. Čím jsou oxidické částice menší tím větší mají vliv na brzdění růstu zrn [47]. Tento efekt je známý jako Zenerovo brzdění (Zener pinning) a je pojmenováno po originální Zenerově analýze, která byla publikována roku 1948 Smithem - viz Obr. 8.



**Obr. 8** Omezení hrubnutí zrn pomocí Zener pinning. Interakce mezi disperzí jemných částic a hranicí zrna (převzato z [39]).

Velikost interakce mezi oxidickou částicí a hranicí zrn závisí na povaze částice a rozhraní, tvaru, velikosti, vzdálenosti a objemového podílu částic. Pro nekoherentní částice, které se vyskytují v ODS ocelích, lze brzdicí napětí  $P_z$  (Zenerův brzdicí tlak - Zener pinning preassure) vypočítat jako [39, 48]:

$$P_z = \frac{3 \times f \times \gamma}{2 \times r} \quad (6)$$

kde  $r$  [m] je poloměr částice,  $f$  je objemový podíl částic v materiálu a  $\gamma$  [N/m<sup>2</sup>] je energie hranice zrna.

Z velikosti disperzních částic a jejich objemového podílu je možné vypočítat jaká velikost zrn by se měla vyskytovat v materiálu. Tato hodnota ukazuje, s jakou efektivitou působí Zener pinning na velikost zrn. Pro výpočet se používá Zenerova-Smithova rovnice [49, 50]:

$$R = \frac{4r_p}{3f} \text{ [nm]} \quad (7)$$

kde  $r_p$  je průměrná velikost (poloměr) částic [nm] a  $f$  je objemový podíl částic.

### 2.3.2. Kandidátní prvky pro tvorbu oxidické disperze

Ve většině vědeckých prací se uvádí obsah zpevňující fáze v ODS ocelích v rozmezí 0,25 – 0,5 obj. % oxidu yttritího [5, 6, 8, 9, 38]. Oxid yttritý byl zvolen jako jeden z nejvhodnějších hlavně díky své vysoké tepelné stabilitě a také díky nízké difúzní rychlosti yttria mřížkou Fe-Cr [51]. Na Obr. 9 je vidět, že oxidy yttria patří k oxidům, které se nejsnáze tvoří. Z obrázku je patrné, že pokud bychom se řídili pouze Gibbsovou volnou energií, tak nejenom oxid yttria, ale i další oxidy by mohly být vhodnými kandidáty pro použití v oxidicky zpevněných materiálech. Abychom dosáhli podobných vlastností jako u oxidické disperze yttriových částic, musí i alternativní oxidy vykazovat podobné vlastnosti [52, 53].

Family	3A	4A	5A	3B	4B
Elements	Sc	Ti	V	Al	Si
Atomic#	21	22	23	13	14
Oxide	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Formation energy	–990	–770	–570	–800	–
	Y	Zr	Nb		
Atomic#	39	40	41		
Oxide	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
Formation energy	–995	–800	–500		
	La	Hf	Ta		
Atomic#	57	72	73		
Oxide	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
Formation energy	–	–900	–570		

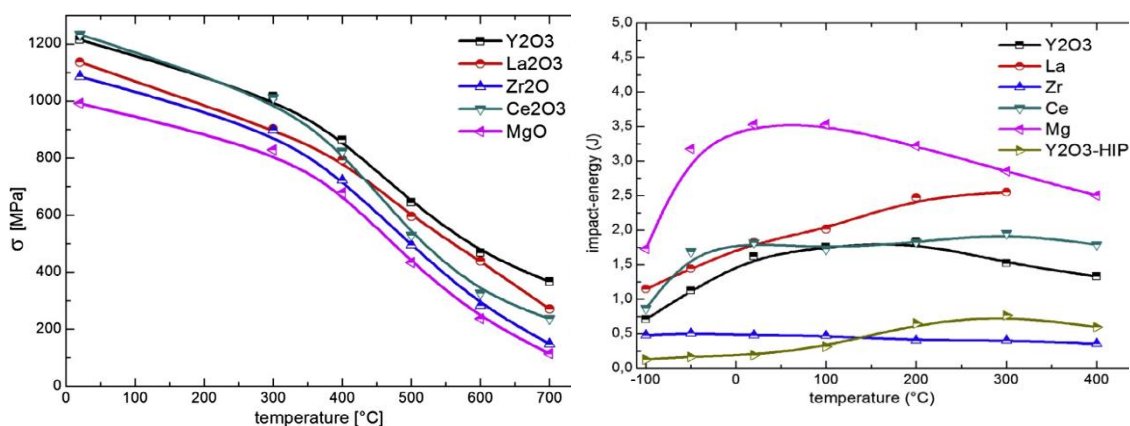
Obr. 9 Přehled možných kandidátů pro tvorbu oxidické disperze v ODS oceli. U každého prvku je uvedena změna hodnota Gibbsovy volné energie [kJ/mol] při 1500 K (převzato z [37]).

To, že oxidická disperze nemusí být tvořena pouze oxidy yttria, je naznačeno i v již zmíněném patentu J.J. Fischera [38]. Ten poukazuje na skutečnost, že oxidická disperze v konstrukčních materiálech použitých na nukleární reaktory by mohly obsahovat oxidy Y, Th, Ce, anebo prvků vzácných zemin.

Hoffmann [51] popsal působení jiných druhů oxidů, než Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na mechanické vlastnosti 13 % Cr feritické oceli. V této práci byly oxidy yttria nahrazeny oxidy hořčíku, lanthanu, céru a zirkonu (MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>). Největší vliv na zvýšení pevnosti oceli při pokojové teplotě měly oxidy Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1200 MPa). Naopak nejnižší



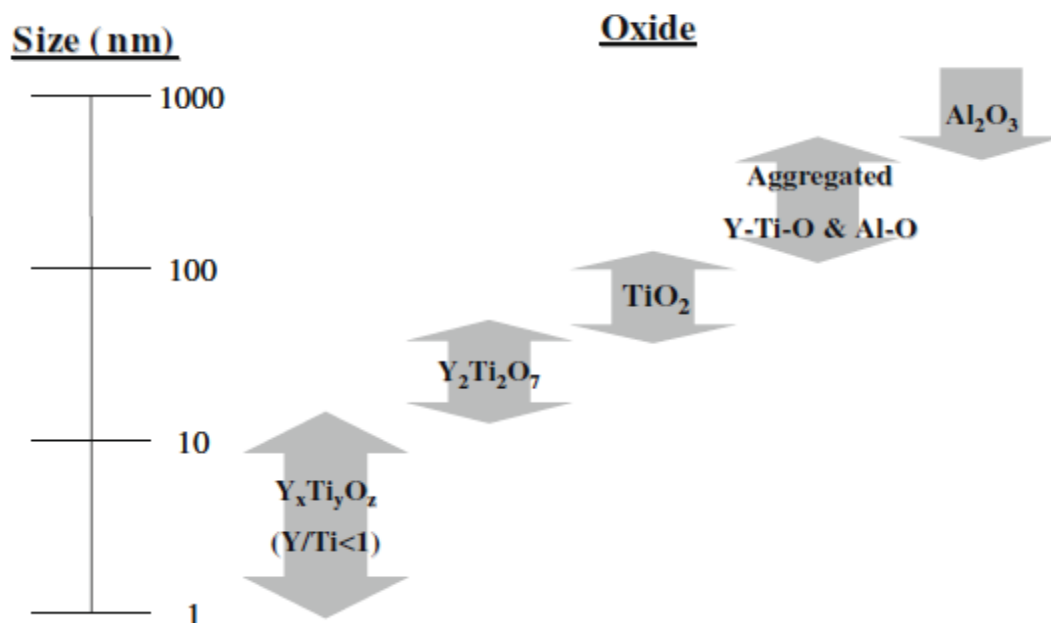
pevnosti dosáhla ocel zpevněná oxidem MgO (1000 MPa). Při zkouškách na Charpyho kladivu se ukázaly přednosti materiálů s jinými oxidy. U oceli zpevněné MgO nebylo pozorováno 100 % křehkého lomu ani při -100 °C. Ale u oceli zpevněné ZrO<sub>2</sub> nebyl pozorován houževnatý lom v celém rozmezí pozorovaných teplot (od -100 °C až do 400 °C). Oceli zpevněné MgO a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> měly pak vyšší hodnotu nárazové práce než ocel zpevněná Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. V ocelích zpevněných La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byly pozorovány velmi jemné částice, a to v zrnech i na hranicích zrn. V oceli zpevněné MgO může hrozit zhoršení stávajících vlastností za vyšších teplot, protože tyto oxidy mají nejmenší tepelnou stabilitu. Kompletní srovnání mechanických vlastností je uvedeno na Obr. 10 [51].



**Obr. 10** Mez pevnosti v tahu (vlevo) a lomové práce (vpravo) pro 13 hm. % Cr ODS ocel zpevněnou různými typy oxidických částic (převzato z [51]).

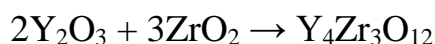
Materiály s oxidickou disperzí nejsou však zpevňovány pouze jednoduchými oxidickými částicemi (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> atd.) přidanými v průběhu mechanického legování. Oxidy jsou během mechanického legování rozrušeny a zakomponovány do práškových částic kovové fáze. Během následujícího zhutnění a tepelného zpracování se vytvoří nové komplexní oxidy (Y-Al-O, Y-Zr-O, nebo Y-Ti-O) [54]. Nejčastěji se jako doprovodný prvek pro tvorbu oxidické disperze používá právě titan, který má v materiálu několik funkcí. Nejenom že zlepšuje oxidační odolnost a tažnost oceli, ale je také velmi účinný při tvorbě komplexních oxidů, které jsou jemnější a stabilnější než Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Komplexní oxidy tvořené titanem a yttriem lze rozdělit do dvou skupin – na nestechiometrické oxidy Y-Ti-O (poměr Y/Ti < 1) a stechiometrické oxidy Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (poměr Y/Ti ≈ 1). Velikost nestechiometrických komplexních oxidů se pohybuje v rozmezí 1 – 15 nm. Stechiometrické oxidy jsou větší a jejich velikost se pohybuje mezi 15 – 50 nm [55, 56].

Srovnání velikosti oxidů, které byly analyzovány v práci Sakasegawa et al. [56] je uveden na Obr. 11.



Obr. 11 Srovnání velikostí oxidů se stechiometrickým a nestechiometrickým složením v ODS oceli MA957 (převzato z [56]).

V posledních letech se objevily práce, které se zabývají tvorbou nových druhů komplexních oxidů. V práci Murali et al. [57] bylo pomocí modelu určeno, že komplexní oxidy Y-Zr-O mají větší vazebnou energii než Y-Ti-O. Větší vazebná energie přispívá k rychlejší nukleaci zárodků, a to způsobí tvorbu jemnější a hustší disperze. To vše však proběhne pouze za příznivých podmínek pro tvorbu disperze – difúze, rychlost růstu atd. Výsledkem jemnější oxidické disperze je zlepšení mechanických vlastností. Efekt zirkonia byl pozorován na různých ocelích, které se lišily obsahem chrómu (9-15 hm. %) [58-60]. Ve všech publikacích bylo dosaženo závěru, že zirkonium má velmi pozitivní vliv na mechanické vlastnosti ocelí. K zlepšení mechanických vlastností dochází z důvodu zmenšení velikosti oxidických částic, zmenšení vzdálenosti mezi částicemi a zvýšení hustoty částic v matici. Jemné nanoprecipitáty efektivněji zabraňují dislokacím v pohybu a vykazují tak lepší efektivitu pro zpevnění materiálu [59]. Bylo zjištěno, že oxid yttritý a oxid zirkoničitý spolu vytváří komplexní oxidy podle rovnice (8) [60].

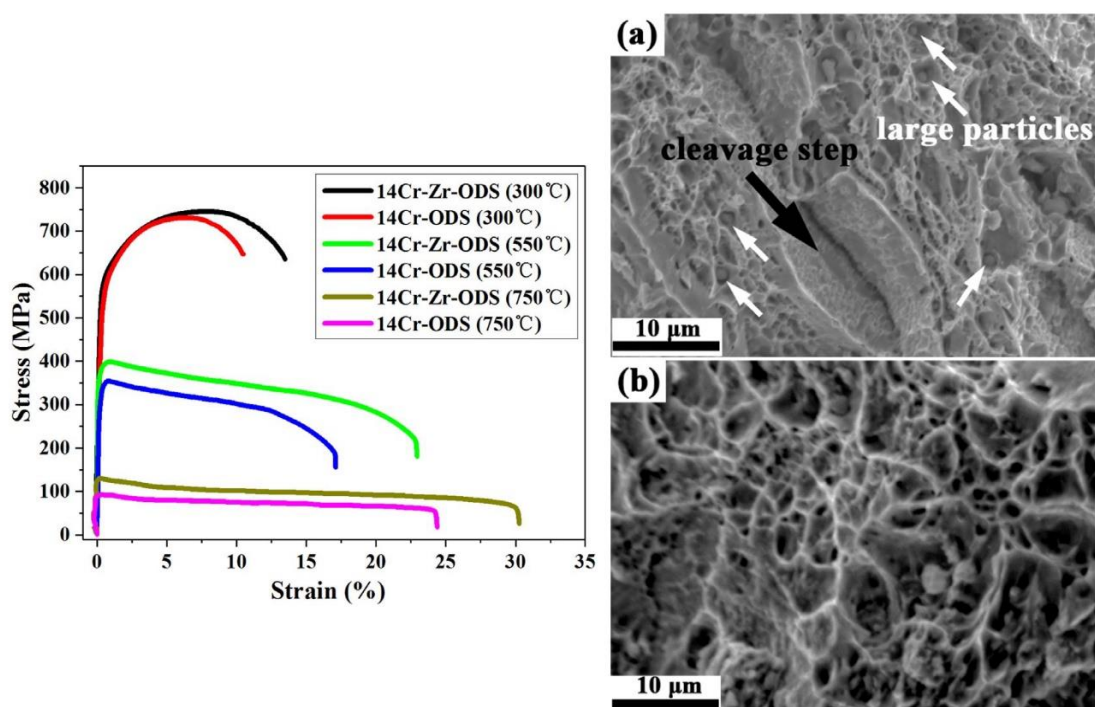


(8)

Tento komplexní oxid je vhodným pro použití jako zpevňující částice v materiálu pro jaderné reaktory IV. generace. Takovéto komplexní oxidy se vyznačují strukturou kubického fluoritu (CaF), který je jedním z nejvíce radiačně odolných struktur díky excelentní odolnosti proti amorfizaci a mají také nízký sklon ke tvorbě clusterů [60].

V práci Zhang et al. [59] byly provedeny tahové zkoušky ODS oceli se 14 hm. % chrómu s přídavkem zirkonia za pokojové teploty a za teploty 300 °C, 550 °C a 750 °C. Zkoušky za všech teplot prokázaly zlepšení pevnostních charakteristik (mez pevnosti a mez kluzu) pro vzorky s přídavkem 0,9 hm. % Zr a také zlepšenou tažnost. Fraktografické zkoumání tahových zkoušek ukázalo, že materiál bez Zr byl porušen křehkým i houževnatým lomem. Na lomové ploše byly k vidění oblasti porušené křehce, ale také důlky, ve kterých se nacházely velké částice. Oproti tomu lomová plocha materiálu dopovaného Zr měla na celé ploše pravidelné důlky. Silnější vazebná energie mezi jemnými částicemi  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$  a maticí mění charakter lomu na čistě houževnatý. Srovnání tahových zkoušek za zvýšených teplot a lomových ploch pro čistou ODS ocel a ODS ocel s přídavkem 0,9 hm. % Zr je na Obr. 12 [59].

V periodické tabulce jsou Ti, Zr a Hf v jedné skupině – IV. B. Hafnium a zirkonium mají téměř stejné velikosti atomů. Proto lze předpokládat podobné chování a také podobné vlastnosti pro tvorbu komplexních oxidů tvořených yttriem a hafniem [57].

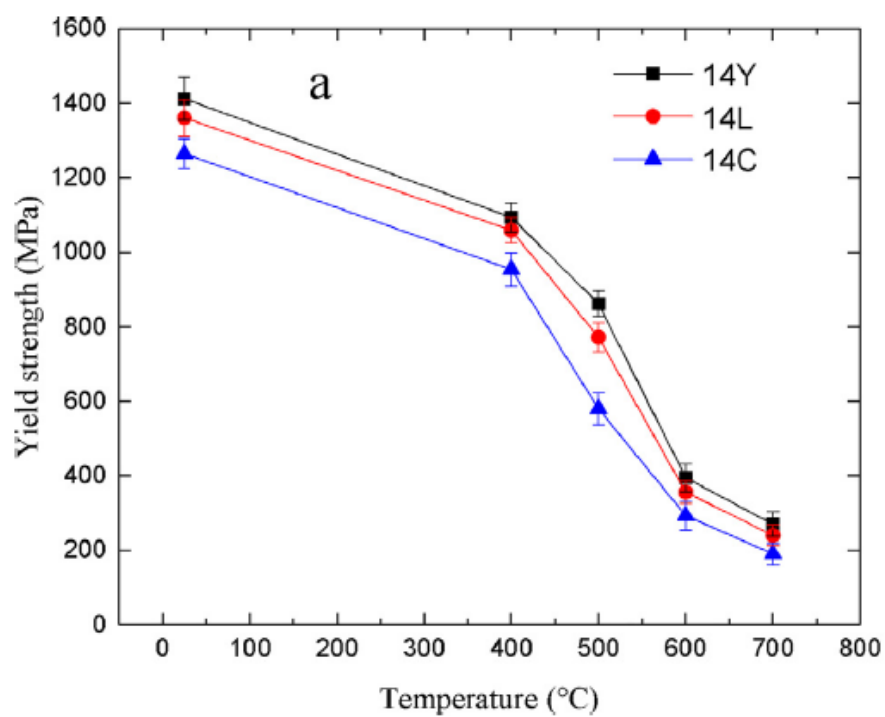


Obr. 12 Vlevo srovnání tahových zkoušek pro ODS ocel s přidavkem 0,9 hm. % Zr a klasickou ODS ocel (300 °C, 550 °C, 750 °C). Lomová plocha pro ODS ocel s patrným křehkým porušením a velkým částicemi v důlcích (vpravo nahoře) a lomová plocha ODS oceli s přidavkem 0,9 hm. % Zr s čistě houževnatým porušením (vpravo dole) (převzato z [59]).

V práci Li et al. [44] je popsáno působení  $\text{La}_2\text{O}_3$  a  $\text{CeO}_2$  na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu ODS oceli se 14 hm. % chrómu. U všech ocelí (byla připravena i ODS ocel s  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) došlo k vytvoření komplexních oxidů –  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  a všechny materiály vykazovaly zpevnění. Nejlepších hodnot dosahovala ODS ocel s  $\text{Y}_2\text{O}_3$  prakticky ve všech pozorovaných veličinách. Ukazuje se tedy, že náhrada za  $\text{Y}_2\text{O}_3$  je možná, ale efektivita není odpovídající. Kompletní shrnutí pro popsání mikrostruktury je ukázáno v Tab. 1 a srovnání meze kluzu z tahových zkoušek je na Obr. 13 [44].

Tab. 1 Vyhodnocení průměrné velikosti zrn, průměrné velikosti částic a hustoty částic v 14 Cr ODS ocelích [44].

	Průměrná velikost zrn [µm]	Průměrná velikost částic [nm]	Hustota částic [m <sup>-2</sup> ]
ODS $\text{Y}_2\text{O}_3$	0,31	6,3	$5,2 \times 10^{20}$
ODS $\text{La}_2\text{O}_3$	0,65	7,8	$1,7 \times 10^{20}$
ODS $\text{CeO}_2$	0,82	11,4	$6,6 \times 10^{19}$

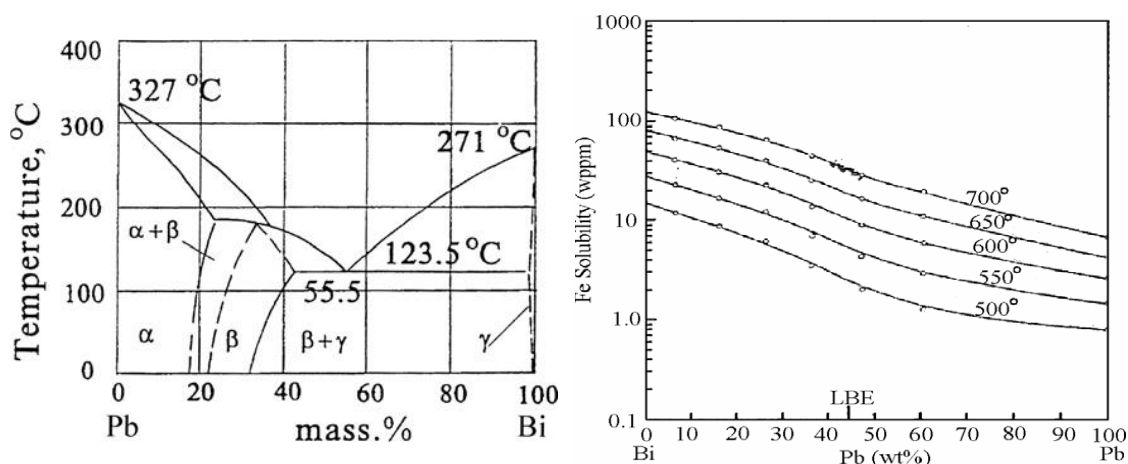


Obr. 13 Vývoj meze kluzu 14Cr ODS ocel s yttriovými oxidy (14Y), lanthanovými oxidy (14L) a cérovými oxidy (14C) v teplotním rozmezí RT až 700 °C (převzato z [44]).

### 3. Koroze ocelí v prostředí tekutých kovů

Jak už bylo řečeno v předchozích kapitolách, ODS ocel je kandidátním konstrukčním materiálem fúzních reaktorů IV. generace, které budou chlazeny tekutými kovy a slitinami, jako je čisté olovo, eutektická slitina olova a bismutu (dále jen LBE) a slitina olova a lithia. LBE má jako chladivo velmi dobré vlastnosti a má pro tento účel také vhodné fyzikální a chemické vlastnosti, jako je nízký bod tavení, nízký tlak plynů, velký rozdíl mezi teplotou tavení a bodem varu a také nízkou schopnost zpomalovat a zachytávat neutrony. Největším problémem při použití tekutých těžkých kovů jako chladiva je silná koroze použitých ocelových konstrukčních materiálů, která může vést až k fatálnímu porušení součástí reaktoru. Koroze je podpořena vysokou rozpustností železa a dalších legur korozivzdorných ocelí (Cr a Ni) v tekutých těžkých kovech. Rychlost koroze oceli v prostředí taveniny olova závisí na několika proměnných, jako je rychlost proudění chladiva, chemické složení chladiva i korodujícího kovu, povrchový stav korodujícího kovu a případná přítomnost nečistot v tekutém kovu. Pochopení a zmírnění korozních projevů a degradace mechanických vlastností jsou jedním z cílů pro ukázkou technické využitelnosti konstrukčních materiálů v prostředí LBE [61-64].

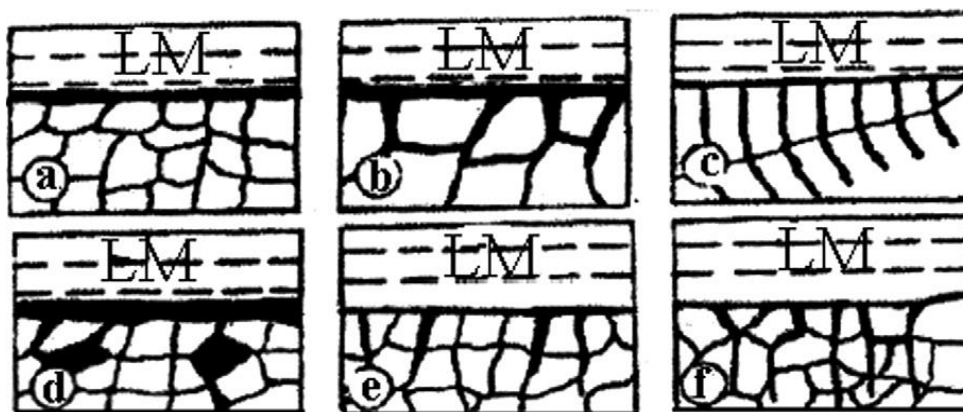
Pro pochopení koroze oceli v čistém olovu nebo v LBE je vhodné mít základní znalost binárního diagramu Pb-Bi. Teplota tavení čistého olova je 327 °C a teplota tavení čistého bismutu je 271 °C. Na Obr. 14 vlevo je vidět, že eutektický bod slitiny je 123,5 °C při koncentraci 44,5 % Pb. Na Obr. 14 vpravo je vidět srovnání rychlosti rozpouštění železa při různých teplotách v různých prostředích. Je vidět, že rozpustnost se zvyšuje s narůstající teplotou. Ale zajímavé je, že se zvyšujícím se obsahem olova ve slitině rychlost rozpouštění klesá. Dalo by se tedy konstatovat, že by bylo vhodné použít čisté olovo namísto LBE. Avšak teplota tavení LBE je o 200 °C nižší, což poskytuje velkou výhodu při použití eutektické slitiny jako chladiva [62].



Obr. 14 Binární diagram Pb-Bi (vlevo) a rozpustnost železa v olovo-bismutových slitinách (vpravo) (převzato z [62]).

Z hlediska poškození povrchu konstrukčního materiálu rozpoznáváme dva typy koroze. Prvním typem je rovnoměrná koroze, která probíhá na celém povrchu materiálu rovnoměrně. Je to méně nebezpečný typ, jelikož nenapadá přednostně určitá místa. Druhý typ koroze je mnohem nebezpečnější. Jedná se o lokální korozi, které napadá přednostně určitá místa s vysokou četností bodových poruch. Koroze se šíří díky intergranulární penetraci – postupuje po hranicích zrn, po specifických krystalografických rovinách, nebo v místech vysoké koncentrace vakancí a pórů [62]. Přednostní napadání může být způsobeno také různým chemickým složením materiálu. Jednotlivé prvky v materiálu mohou reagovat odlišně na korozní prostředí. Například nikl v austenitické slitině se rozpouští mnohem rychleji než chrom v prostředí LBE [64]. Příklady jednotlivých typů koroze jsou uvedeny na Obr. 15.

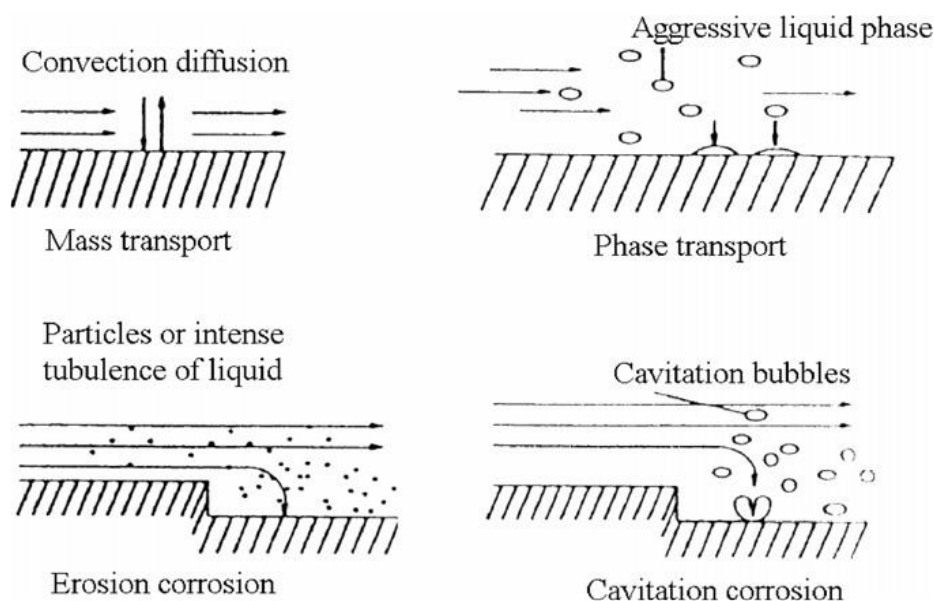
Při statickém korozním testu (tavenina se nepohybuje) se tavenina kolem povrchu oceli nasýtí korozními produkty, které se nebudou dále uvolňovat do roztoku a koroze se tak zpomalí [62]. Rychlost koroze může být urychlena z důvodu proudění chladicího média, což je případ použití tavenin kovů jako chladiva. Při proudění korozního média mohou nastat čtyři základní mechanismy, které ovlivňují povrch korodujícího materiálu: transportem hmoty řízená koroze, koroze urychlená transportem agresivních částic, koroze urychlená erozí, koroze urychlená kavitací. V průběhu koroze v proudící tavenině bylo zjištěno, dochází k narušování (rozštěpení) spojů mezi atomy v základním materiálu a vzniku nových spojů s atomy tekutého kovu, nebo s nečistotami. Přehled korozních mechanismů v případě proudícího tekutého kovu je uveden na Obr. 16 [62, 64].



Obr. 15 Druhy korozního napadení v neproudícím tekutém kovu: a) rovnoměrná koroze, b) koroze podél hranic zrn, c) koroze po krystalografických rovinách, d) koroze postupující po vakancích a pórech, e) a f) koroze podél vzniklých defektů (převzato z [62]).

Hromadným transportem řízená koroze vzniká v těch případech, kdy je rychlost proudění malá. Rychlost hromadného transportu (kombinace efektu difúze a proudění) je menší než rychlost rozpouštění na rozmezí pevného kovu a tekutého kovu. Rychlost koroze je popsána pomocí rychlosti hromadného transportu. V těchto případech je koncentrace korozních produktů blízko rozmezí pevná fáze-tekutá fáze rovna míře nasycení nebo rovnovážné koncentrace. Při multi-fázovém toku, nebo silnějším turbulentním toku, jsou agresivní částice v tekutině unášeny podél korozní vrstvy nebo dokonce může vysoké smykové napětí na rozhraní tuto korozní vrstvu potrhávat, anebo ji i postupně odstranit. Dochází potom k redukci tloušťky korozní vrstvy. Vzniká tak koroze urychlená agresivními částicemi, které mohou působit jako abrazivní částice. V místech, kde dochází k rychlé změně směru proudění tekutého kovu, jako je třeba náhlá změna průřezu, agresivní částice, nebo čistý tekutý kov naráží do povrchu pevného materiálu, což má za výsledek vyšší rychlost odtrhávání korozní vrstvy. Dochází tak k silnému erozivnímu poškození. Kavitační koroze vzniká, když jsou v proudící tekutině kavitační bubliny, které zanikají na povrchu pevného kovu. Zánik bubliny je spojen s mikroimplozí v tekutém kovu směrem k povrchu pevného kovu. Mikroimploze způsobí vysoké lokální tlaky a destrukci povrchu. Tento děj může vést k indukci krátkého pulsu mechanického napětí v pevném kovu, což způsobí lokální poškození korozní únavou, což pomáhá vzniku prasklin v pevném kovu [62].





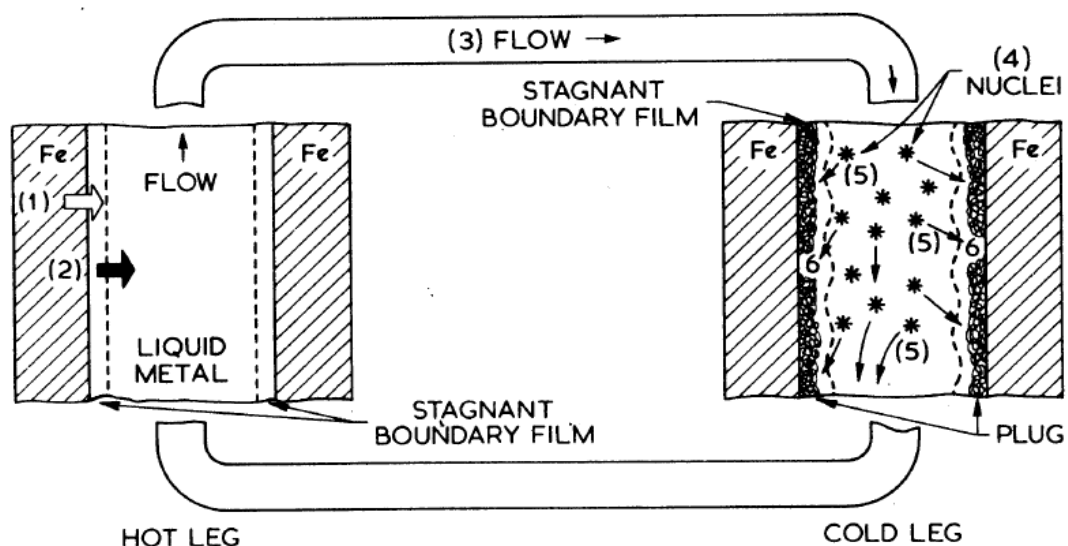
Obr. 16 Čtyři základní druhy korozního napadení v proudícím tekutém kovu (převzato z [62]).

Hlavním prvkem, který by měl zajistit korozní odolnost ocelí v tekutém LBE je ochranná povrchová oxidická dvojvrstva. Jedná se o vrstvy různých oxidů, které brání přímému styku povrchu oceli s tekutým médiem. Ve feriticko/martenzitické oceli lze rozdělit vznik této dvojvrstvy do dvou teplotních oblastí. Za teplot pod 550 °C se vytvořená dvojvrstva skládá z vnější vrstvy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit) a vnitřní kompaktní vrstvy spinelu (Fe-Cr spinel). V některých případech nebyla prokázána penetrace tekutého LBE do vnější vrstvy. Vnější vrstva však nebyla prokázána ve všech případech. Při teplotách nad 550 °C byla pozorována vnitřní oxidační zóna s precipitáty podél hranic zrn pod vrstvou spinelu [61].

V proudícím recirkulačním systému je řízen ustálený stav koncentrace roztoku pomocí vzniku precipitátů ve studeném ramenu a jejich rozpouštění v teplém ramenu. Materiál, který je rozpouštěný za vyšší teploty, bude při nižší teplotě precipitovat, dokud nebude dosaženo rovnováhy. Rychlost koroze se tedy dá řídit pomocí teploty v korozní/chladicí smyčce. Pomocí snížení maximální teploty, nebo pomocí zvýšení minimální teploty je možné korozi zpomalit. Jedná se speciální typ koroze řízené transportem hmoty: transport hmoty za teplotního gradientu [64].

Na Obr. 17 je ukázána cirkulace korozního média (v tomto případě bismutu) v konvenční smyčce s tepelným gradientem. Transportem hmoty za teplotního gradientu (korozních produktů a precipitátů) z teplé části smyčky a jejich usazování ve studené části může dojít k postupnému ucpání studené části smyčky [64]. Tento typ koroze je nebezpečný, jelikož v průběhu času neztrácí na účinnosti. Pokud navíc tekutý

kov proudí vysokou rychlostí, může být konstrukční materiál vystaven i působení eroze. Takovýto efekt transportu hmoty může ale nastat i v izotermickém prostředí, kdy bude teplotní gradient nahrazen gradientem koncentračním. Rozpuštěné prvky z jednoho ramena mohou být přesunuty tekutým kovem a mohou vyprecipitovat ve druhém ramenu. Může se tak vytvořit buď tuhý roztok nebo intermetalické sloučeniny [64].

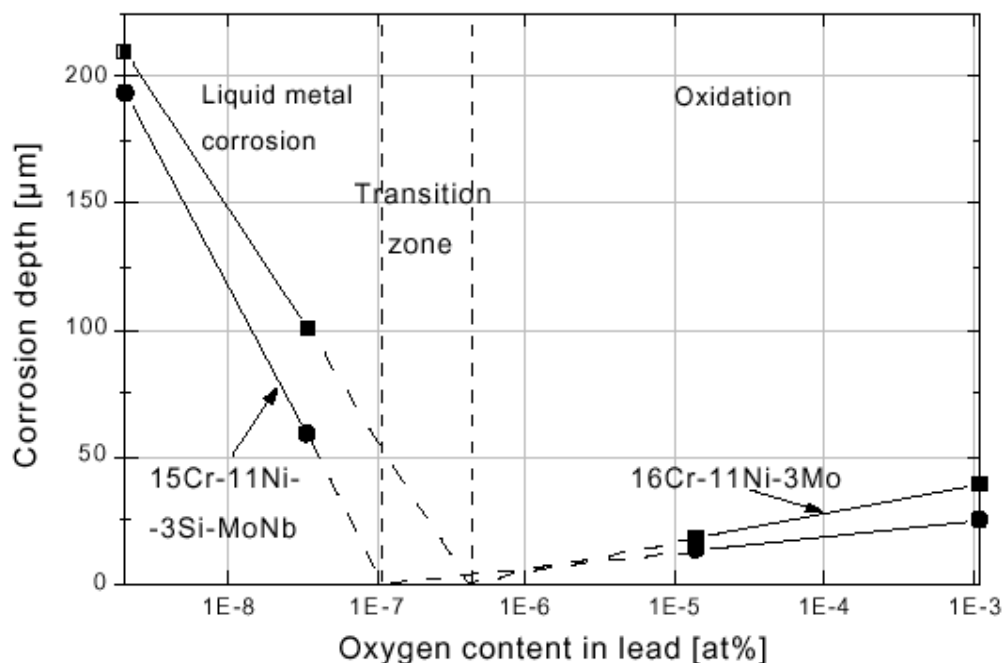


Obr. 17 Schéma korozní smyčky s teplotním gradientem. 1: rozpouštění, 2: difúze, 3: transport rozpuštěného kovu, 4: růst zárodků, 5: transport krystalitů, 6: růst krystalů (ucpávání smyčky) (převzato z [64]).

Koncentrace kyslíku v roztavené olověné slitině je dalším z klíčových parametrů pro ochranu před korozním napadáním konstrukčních materiálů. Korozní rozpouštění konstrukčních materiálů nastává, když je koncentrace kyslíku rozpuštěného v tavenině v rozmezí  $10^{-8} - 10^{-10}$  hm. %. Ochranná oxidická vrstva vzniká za ideální koncentrace kyslíku v tavenině ( $10^{-6} - 10^{-7}$  hm. %). Koroze pozorovaná za nízké koncentrace kyslíku začíná tvorbou důlků na povrchu materiálu. V průběhu následující expozice dochází k růstu důlků a jejich spojování do porézní korozní vrstvy, které v průběhu času lineárně narůstá. Na Obr. 18 je ukázán vliv koncentrace kyslíku na korozní odolnost korozivzdorných austenitických ocelí. Minimální úbytek materiálu je spojen se vznikem ochranné oxidické vrstvy. Při správném nastavení koncentrace kyslíku v tekutém kovu vzniká oxidické vrstvy na povrchu materiálu a je tak limitováno jeho další rozpouštění. Pro optimální efektivitu je koncentrace kyslíku adekvátní ve chvíli, kdy

na povrchu vzniká pasivační vrstva, ale koncentrace nesmí být příliš vysoká, aby vedla k tvorbě olovených oxidů [64].

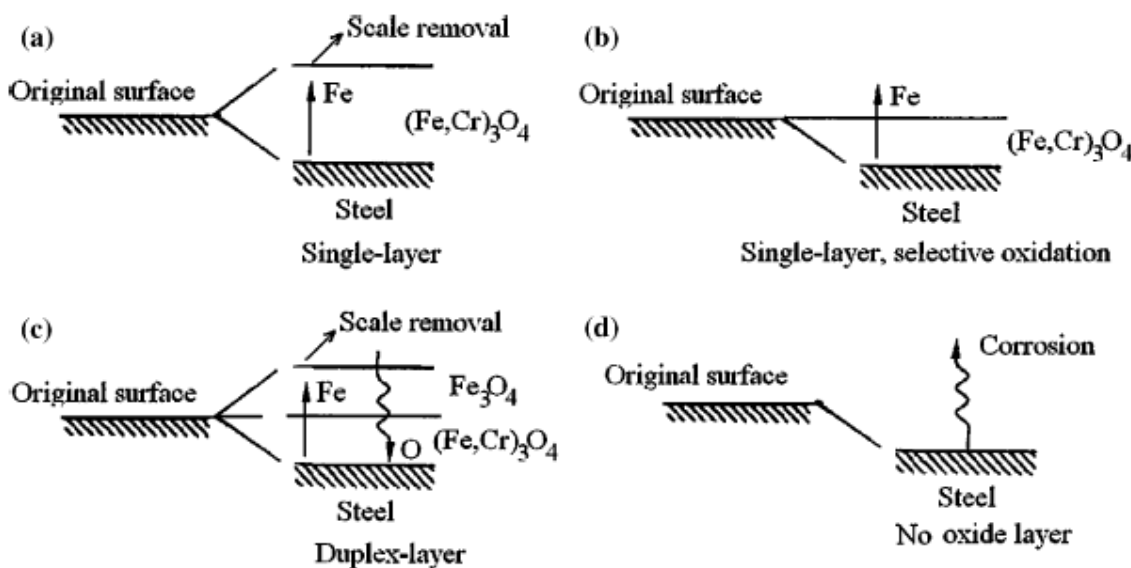
Po vzniku oxidického filmu bude rozpouštění materiálu zanedbatelné díky nízké difúzní rychlosti legujících prvků ocele přes oxidickou vrstvu. Ideální oxidická vrstva by měla být bez pórů, trhlin, vnitřního napětí, odolná proti rozpadu během ohřívání a chlazení.



Obr. 18 Rozmezí korozního napadání a oxidace austenitických korozivzdorných ocelí za různé koncentrace kyslíku (převzato z [64]).

Odolnost materiálu proti korozi v LBE lze zvýšit přítomností malého množství ( $10^{-6}$  hm. %) kyslíku v tavenině LBE. Při proudění roztaveného LBE se odstraní vrstva LBE, která je nasycena korozními produkty a po odhalení povrchu oceli se na něm vytváří nová oxidická vrstva. Příklady vytvořených vrstev na povrchu oceli v přítomnosti LBE jsou uvedeny na Obr. 19. Na počátku se na neochráněném povrchu oceli velmi rychle vytvoří tenká vrstva oxidu. Od tloušťky 2 – 3 nm se rychlost růstu vrstvy zpomalí. Může však dojít k situaci, kdy proudící LBE odnese oxidickou vrstvu z vnějšího povrchu a nebude se tvořit žádná druhá vrstva oxidů. V takovém případě se nebude tvořit dvojvrstva, ale pouze jednoduchá vrstva Fe-Cr spinelu (Obr. 19a). Přes oxidickou vrstvu mohou v dalším průběhu difundovat atomy železa, které budou z povrchu oxidické vrstvy odstraněny proudícím médiem. Chrom bude zůstat na místě z důvodu menší difuzivity.

Volná místa po oddifundovaném železe budou zaplněny novým oxidem vzniklým na pomezí oxidické vrstvy a oceli (Obr. 19b). Při zvýšení teploty se obsah železa procházející přes oxidickou vrstvu zvyšuje. V okamžiku, kdy nebude železo odplavováno proudícím médiem, začne jeho přebytek zůstat u povrchu oxidické vrstvy. Tento přebytek železa poté zoxiduje a vzniká tak druhá část oxidické vrstvy (Obr. 19c). V tomto okamžiku vzniká duplexní vrstva  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x},\text{Cr}_x)_2\text{O}_4$  [63]. Mechanismus vzniku duplexní vrstvy je složitý a není přesně popsán ani pro plynné prostředí. Zjednodušená představa o vzniku dvojvrstvy je, že železo difunduje přes všechny oxidické vrstvy k povrchu, kde vzniká čistý oxid železa na rozmezí tekutého média a první oxidické vrstvy. Díky omezené difuzivitě chrómu vzniká u povrchu oceli vrstva obohacená chrómem. K této obohacené vrstvě prostoupí kyslík z LBE a vzniká tak spinel Fe-Cr-O. Pokud je však kyslíku v LBE málo tak se nevytvoří ochranná vrstva a nastane silné rozpouštění materiálu a silná koroze (Obr. 19d), protože mnoho prvků v oceli má v prostředí LBE vysokou rozpustnost [61].



Obr. 19 Možné druhy oxidických vrstev vzniklých na korozivzdorných ocelích v tekutém kovu (převzato z [61]).

Pro systém chlazení olovem/LBE je téměř nemožné vytvořit ideální ochrannou vrstvu. Na druhou stranu je však možné optimalizovat efekt self-healing díky správnému nastavení koncentrace kyslíku v tavenině, změnou chemického složení ocelí, nebo provozními podmínkami.

Poměrně široké spektrum vědeckých článků se věnuje použití kyslíku v LBE. Obsah kyslíku pro vytvoření určité ochranné vrstvy se v člancích pohyboval v rozmezí  $10^{-14}$  –  $10^{-3}$  hm. % O [65-70]. Výsledky podporují hypotézu, že ideální obsah kyslíku rozpuštěného v tavenině LBE nebo čistém olovu pro vytvoření stabilní ochranné vrstvy na povrchu oceli leží v rozmezí  $10^{-5}$  –  $10^{-7}$  hm. %. V literatuře popsané přístupy se zabývají buď růstem ochranné oxidické vrstvy za působení různých teplot, na různých typech ODS ocelí (většina je zaměřena na 9Cr ODS ocel typu Eurofer, studie na 14Cr feritické ODS oceli v podstatě chybí), nebo zlepšení korozní odolnosti těchto ocelí přidáním hliníku nebo křemíku.

V práci Yeliseyeva et al. [66] se zabývají působením olova s  $10^{-14}$  hm. % O (čisté olovo),  $10^{-6}$  hm. % O a olova saturovaného kyslíkem s  $10^{-3}$  hm. % O na feritickou ODS ocel s 14 hm. % Cr a feriticko/martenzitickou ODS ocel s 9 hm. % Cr. Korozní vlastnosti oceli závisely výrazně na koncentraci kyslíku v olovu. Při působení čistého olova s pouze  $10^{-14}$  hm. % O docházelo k rozpouštění oceli. Při dopování olova  $10^{-6}$  hm. % O docházelo k tvorbě ochranné oxidační vrstvy až po silnou oxidaci spojenou s rychlým růstem neochranné vrstvy v případě olova saturovaném kyslíkem. V olovu dopovaném kyslíkem dochází při zvyšování teploty z 550 °C na 650 °C ke změně tvorby oxidační dvojvrstvy na jednoduchou vrstvu na bázi chrómu. Vrstva  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se stává nestabilní díky vzniklé rovnováze mezi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{PbO}$ . Ochranné vlastnosti chrómové vrstvy rostou se zvyšujícím se obsahem chrómu v oceli. V čistém olovu není dostatek kyslíku v vytvoření ochranné vrstvy a dochází ke koroznímu napadení po hranicích zrn a selektivnímu rozpouštění chrómu. Zároveň se objevuje mezikrystalická penetrace olova. V olovu saturovaném kyslíkem dochází k rychlému růstu multi-komponentní vrstvy z oxidů, které nedokáží ochránit povrch ocele (plumboferit, magnetit, Fe-Cr spinel a čisté olovo) [66].

Výsledky z experimentů z práce [66] byly všechny podpořeny a zopakovány i v práci Tsisar et al. [65]. I zde se potvrdilo, že u ocele s 13 – 14 hm. % Cr se při expozici v olovu při 650 °C po 1750 hodinách ztrácí vrchní vrstva na bázi železa a vzniká pouze jednoduchá vrstva na bázi chrómu s 43 hm. % chrómu ve spinelu.

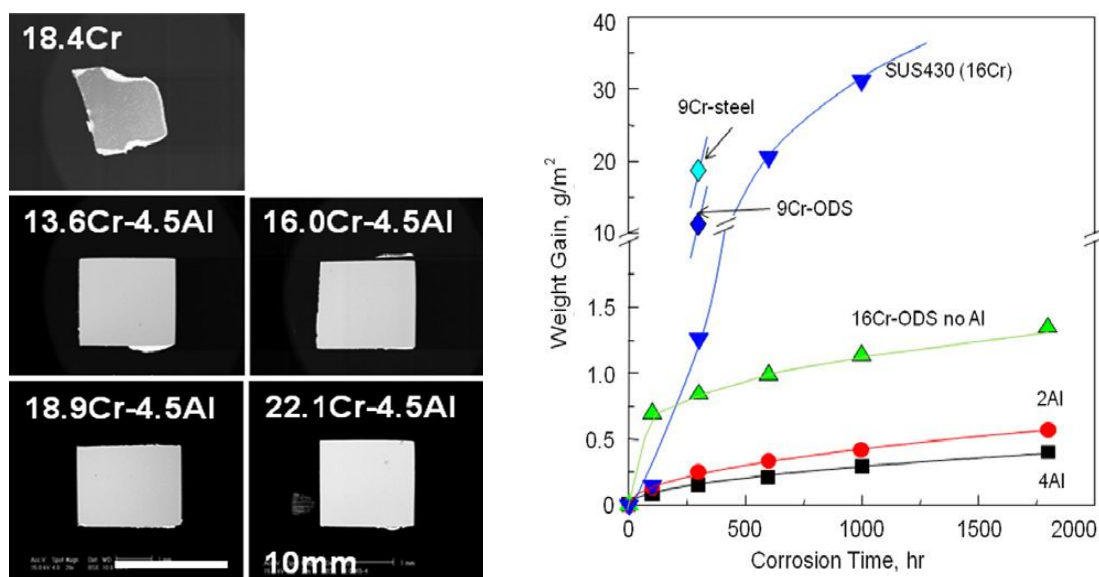
V práci Schroer et al. [67] byly navrženy experimenty pro 9Cr ODS ocel v proudícím LBE při 450 °C po dobu 8000 hodin a při 550 °C po dobu 20000 hodin. Během růstu oxidačních vrstev byly pozorovány tři různé situace. V prvním období pomale vznikala tenká ochranná vrstva na bázi chrómu. Následně došlo k urychlení oxidace, což bylo spojeno s tvorbou tlustších vrstev oxidů. V posledním fázi pak došlo k penetraci LBE přes oxidické vrstvy až k povrchu oceli. Zatím není jasné, jak přesně

dochází k proniknutí olova vrstvami oxidů, zda přes otevřenou porozitu, prasklinami ve vrstvě, nebo vlivem ztráty přilnavosti vrstvy. Při 450 °C dochází nejdříve k růstu ochranné Cr-vrstvy, ale s prodlužujícím se časem expozice začíná převládat urychlená koroze. Při 550 °C začínají být patrné rozdíly v mikrostruktuře (velikost zrn a rozložení dispergovaných částic). Také chybí vrstva magnetitu jako v případě prací [65, 66]. U expozice za vyšších teplot je vnitřní oxidační zóna pod vrstvou spinelu výraznější.

#### **4. ODS ocel se zvýšeným obsahem hliníku se zvýšenou korozivzdorností**

Jedním z limitujících faktorů pro použití 9Cr-ODS ocelí v reaktorech chlazených sodíkem nebo LBE je relativně slabá korozivzdornost materiálu v tomto prostředí. Použití austenitické korozivzdorné oceli se ukázalo jako velmi nevhodné, protože důležité prvky, které zajišťují korozivzdornost těchto ocelí, se velmi dobře rozpouští v této tavenině. Jedná se především o chrom, nikl a matriční fázi železa. Korozní odolnost ocelí se i v tomto případě zvyšuje přidáním většího množství chromu: od 12 až do 19 hm. %. Vyšší obsah chromu však způsobuje zkřehnutí oceli vystavené vysokým teplotám. Toto zkřehnutí je způsobené zejména tvorbou sekundárních fází, které jsou bohaté na chrom [37]. U ocelí, které mají obsah chromu pod 16 hm. % se toto zkřehnutí neprojeví příliš výrazně, ale není zde jistota vytvoření souvislé ochranné vrstvy, která by dokázala chránit materiál před působením LBE.

Nedokonalé korozní odolnosti ODS ocelí proti působení LBE se zabývalo několik autorů [37, 71-74]. V těchto pracích se autoři zabývají zlepšením korozní odolnosti chromových ocelí přidáním až 4 hm.% hliníku. Po přidání hliníku do oceli dojde k výraznému zlepšení korozní odolnosti u materiálů s nižším obsahem chromu (méně než 16 hm. %). U materiálů s obsahem chromu 19 hm. % a více se výrazné zlepšení korozních odolnosti neprojeví, protože ta je v těchto ocelích zajištěna vysokým obsahem chromu. Například u oceli obsahující 16 hm. % chromu bez přídavku hliníku je koroze asi 3,5x vyšší než u stejné oceli s 4 hm. % hliníku [37]. Důvodem tohoto zlepšení je tvorba tenké vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na povrchu materiálu. Na Obr. 20 je vidět, že samotná chromová ocel má nižší korozní odolnost při působení LBE, nebo při použití v SCWR reaktoru (supercritical water reactor). Díky přídavku hliníku došlo jen k malému koroznímu napadení vzorků.



Obr. 20 Výsledek korozních zkoušek vysoce chromových ocelí a jejich variant legovaných hliníkem (vlevo) a srovnání váhového úbytku korozních produktů pro materiál s různým obsahem chromu, s přítomností oxidických částic a různým obsahem hliníku v tuhém roztoku (vpravo) (převzato z [37]).

Vzhledem k přípravě ODS ocelí mechanickým legováním, je třeba zajistit rovnoměrnou distribuci hliníku v mikrostruktuře připravované oceli. Rozdílné doby nutné k přípravě homogenního tuhého roztoku popsané v literatuře lze vysvětlit použitím rozdílných mlecích podmínek. V práci Zhang et. al. [71] bylo třeba 30 hodin mletí (BPR 5:1, 300 ot/min), zatímco v práci Gao et. al. [73] bylo nutných pouze 20 hodin mletí (BPR 20:1, 350 ot/min) k úplné homogenizaci prášku. Přídavek hliníku má ovšem i další důsledky. Díky přítomnosti hliníku se změnilo složení a mikrostruktura dispergováných částic. Například u vysoce chromové oceli s obsahem chromu 15,5 hm. % se zvětšily oxidické částice z 3 nm na 7 nm díky přidání 4 hm. % Al [61]. Díky přítomnosti hliníku dochází také ke změně chemického složení jemných oxidických částic a také ke změně jejich krystalické struktury. V oceli bez přídavku hliníku jsou částice označeny jako pyrochlor. Když jsou do oceli s 15,5 hm. % chromu přidány 4 hm. % Al, tak byly v materiálu nalezeny dva druhy částic označené jako YAP a YAH (yttrium-aluminium perovskite a yttrium-aluminium hexagonal) [37]. V práci Zhang et. al. [71] byl popsán vliv 4,5 hm. % Al na tvorbu částic v oceli s 9 hm. % chromu. Na rozdíl od oceli se 14 hm. % chromu byla u toho materiálu prokázána přítomnost čtyř druhů částic s různou velikostí, chemickým složením a krystalickou strukturou. Přehled těchto částic je uveden Tab. 2.



**Tab. 2 Přehled komplexních oxidů yttria a hliníku, které se vyskytují v ODS ocelích (podle [71]).**

Označení oxidů	Chemické složení oxidů	Krystalická struktura oxidů	Velikost oxidů [nm]
YAP	YAlO <sub>3</sub>	orthorhombická	< 30
YAG	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	BCC	> 100
YAM	Al <sub>2</sub> Y <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	monoklinická	<30
YAH	YAlO <sub>3</sub>	hexagonální	< 30

YAP - yttrium-aluminium perovskite, YAG - yttrium aluminum garnet , YAM - yttrium aluminum monoclinic , YAH - yttrium-aluminium hexagonal.

Přítomnost hliníku není spojena pouze se změnou chemického složení oxidických částic, ale také s nárůstem velikosti zrn v materiálu. Přítomnost hliníku ve materiálu má ovšem další, bohužel negativní důsledky. Prakticky ve všech pracích [37, 71-74] se dochází ke stejnému závěru: vysoký obsah hliníku rozpuštěného v tuhém roztoku během mechanického legování vede k tvorbě hrubých komplexních oxidů Y-Al-O, které nejsou příliš vhodné pro zpevnění ODS ocelí, během procesu zhutňování. Možné řešení tohoto problému je přidání několika málo hmotnostních procent prvku, který tvoří oxidy snadněji než hliník, a tím může negativní efekt silně potlačit nebo úplně odstranit. V materiálu by tak nevznikaly hrubé komplexní oxidy na bázi Y-Al-O, ale oxidy, které by růst těchto nežádoucích oxidů potlačily. Na Obr. 9 je ukázán přehled prvků, které tvoří snadno oxidy a jejich použití pro eliminaci nepříznivého vlivu hliníku. Hodnota změny Gibbsovy volné energie vzniku oxidů těchto prvků se pohybuje od -995 kJ/mol pro Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do -500 kJ/mol pro Nb<sub>2</sub>O. Z tohoto výběru však lze rovnou vyloučit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jehož vnik je nutné potlačit, a také Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> který je prozatím přidáván jako standardní oxid do ODS ocelí. Dalším prvkem (oxidem), který lze ještě vyloučit, je titan (TiO<sub>2</sub>), protože titan je také standardně používán při přípravě ODS ocelí, aby tvořil společně s yttriem komplexní oxidy, ale díky vyšší energii vzniku oxidů je jeho vliv potlačen právě hliníkem. Po selekci a odstranění nevhodných prvků pro tvorbu oxidů zbývají Sc, Zr, a Hf. Tyto prvky mají nižší Gibbsovu volnou energii, a proto by měly vytvářet komplexní oxidické částice společně s oxidem yttritým a hliník by měl zlepšovat korozní odolnost matrice.

Z vybraných prvků se v odborné literatuře objevuje použití dvou prvků. V největší míře se zkoumal efekt zirkonia [37, 72-75] a hafnia [37, 47, 49, 76].

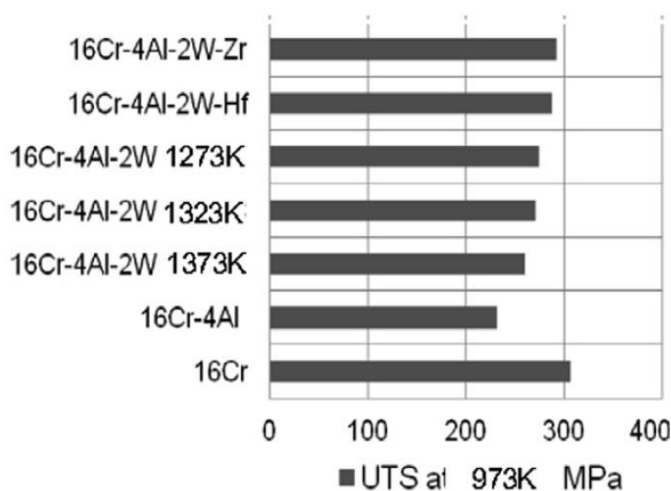
Kimura et. al. [37] se zabýval působením obou prvků. Z Obr. 21 a Tab. 3 je patrné, že přítomnost hliníku bez dalších prvků degraduje mechanické vlastnosti. Mez pevnosti

v tahu za pokojové teploty klesla u oceli s chemickým složením 16Cr-2W-0,15Ti-0,35Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> asi o třetinu a creepová pevnost asi o polovinu po přidání 4 hm. % hliníku na podporu korozní odolnosti. Mez pevnosti v tahu za vyšších teplot se zlepšila oproti pokojovým teplotám zhruba o 20-30 MPa po přidání zirkonia i hafnia. Toto zlepšení prakticky kompletně eliminovalo negativní vliv hliníku. U creepových zkoušek došlo dokonce ke zlepšení creepové pevnosti u zirkonia i hafnia oproti základní ODS oceli bez přídavku hliníku. Toto zlepšení bylo způsobeno redukcí velikosti oxidických částic a zvýšením počtu oxidických částic. Zvýšení creepové pevnosti bylo také spojeno se zvýšením počtu precipitátů (O a C) na hranicích zrn. Došlo také ke změně chemického složení karbidů: namísto W/Ti karbidů vznikly Zr/Ti karbidy [37].

**Tab. 3** Výsledky creepu 16Cr ODS oceli a modifikované ODS oceli pomocí 4 hm. % Al, 4 hm. % Al + 1 hm. % Zr a 4 hm. % Al + 1 hm. % Hf (převzato z [37]).

Creep test results at 973 K of each candidate ODS steel.

Materials	Creep strength (973 K, 10 k h) (MPa)
16Cr-ODS	100
16Cr-4Al-ODS	60
16Cr-4Al-ODS-Zr	120
16Cr-4Al-ODS-Hf	110



**Obr. 21** Mez pevnosti 16Cr ODS oceli a modifikované ODS oceli pomocí 4 hm. % Al, 4 hm. % Al + 1 hm. % Zr a 4 hm. % Al + 1 hm. % Hf (převzato z [37]).

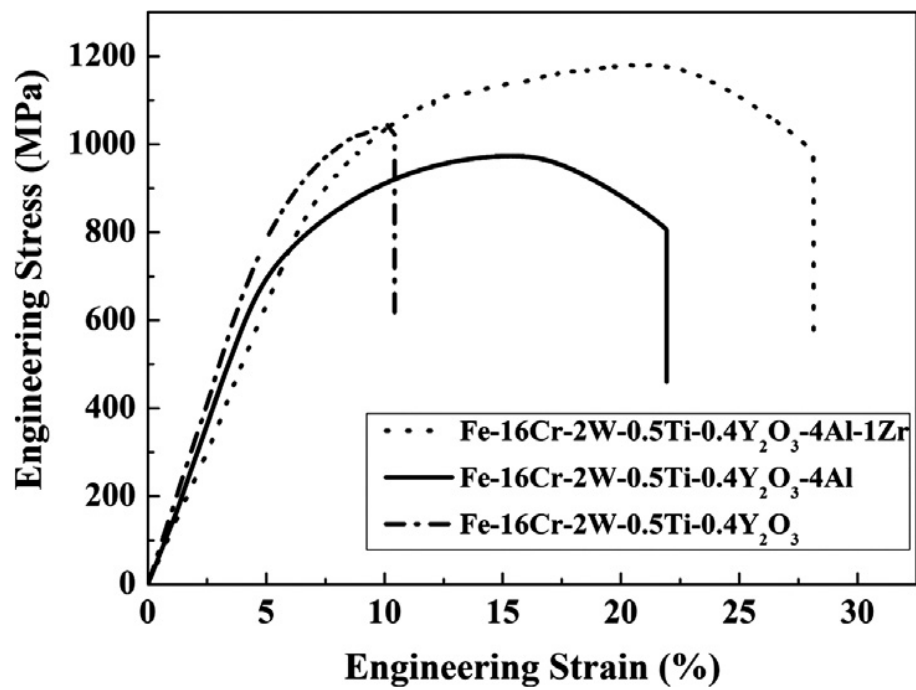
Celkově lze konstatovat, že zirkonium i hafnium snižují tvorbu komplexních oxidů z hliníku a yttria. Místo nich vznikaly komplexní oxidy Y-Zr-O a Y-Hf-O, které

měly lepší slučovací energii, vznikaly snadněji a byly celkově stabilnější než komplexní oxidy Y-Al-O. Pokud byly v materiálu přítomny komplexní oxidy Y-Al-O, tak se jejich velikost pohybovala mezi 40 – 100 nm a velikost zrn byla po 5-hodinovém žíhání na 1200 °C v rozmezí 10 – 20 μm. U materiálu, který byl dopován i zirkonem došlo k redukci velikosti oxidických částic i velikosti zrn. V matici byly pozorovány kulové částice o velikost 20-70 nm. Jednalo se především o částice Y-Zr-O, které měly větší pravděpodobnost tvorby a po vytvoření, tak byla prakticky nemožná tvorba částic Y-Al-O. Velikost zrn se zredukovala až na 3-4 μm. Menší zrna si dokázala držet svoji velikost díky většímu množství nanočástic na hranicích zrn. Díky těmto nanočásticím byly hranice zrn stabilizovány. Na Obr. 22 a v Tab. 4 je vidět srovnání ODS oceli bez aditiv, s hliníkem a s hliníkem a zirkoniem. Hliník v tomto případě zhoršoval pevnostní charakteristiky oceli, ale tažnost ODS oceli s hliníkem byla výrazně lepší než tažnost ODS oceli bez aditiv [73].

**Tab. 4** Změny meze kuzu, meze pevnosti a tažnosti při použití normální ODS oceli, ODS oceli s hliníkem a ODS oceli s hliníkem a zirkoniem (podle [73]).

	Mez kluzu [MPa]	Mez pevnosti [MPa]	Tažnost [%]
16Cr-2W ODS	734	1045	7,5
16Cr-2W ODS + 4Al	657	974	18,5
16Cr-2W ODS + 4Al-1Zr	833	1180	23

Po přidání zirkonia nebo hafnia došlo ke změně chemického složení komplexních oxidů. V materiálu vznikaly komplexní oxidy  $Y_2Hf_2O_7$  a  $Y_4Zr_3O_{12}$  [49, 75]. Výsledkem byly částice s menší průměrnou velikostí, menší vzdálenost mezi částicemi a větší hustota částic. Díky změně v rozložení částic došlo ke zlepšení mechanických vlastností. Pro dosažení optimálního efektu zlepšení mechanických vlastností musí být použito správné množství prvku, který potlačí slučování hliníku s  $Y_2O_3$ . Pokud by měl být potlačen efekt hliníku zhoršující mechanické vlastnosti pomocí hafnia v případě oceli s 15 hm. % chromu a 4 hm. % hliníku, muselo by být přidáno 0,6 hm. % [76].



Obr. 22 Záznam tahových zkoušek normální ODS oceli, ODS oceli s hliníkem a ODS oceli s hliníkem a zirkoniem (převzato z [73]).

## 5. Definice cílů disertační práce

Cílem disertační práce byla příprava nových, pokročilých typů ODS ocelí pro použití v prostředí tavenin těžkých kovů, analýza jejich mechanických vlastností, mikrostruktury a hodnocení korozní odolnosti ODS ocelí v prostředí tekutého LBE. Tyto tři hlavní cíle disertační práce byly dále rozděleny do několika návazných dílčích úkolů:

- i. **Posouzení možností přípravy ODS ocelí přímým přidáním oxidů a vnitřní oxidací prvků.**
  - Příprava ODS ocelí přímým přidáním oxidů a jejich příprava vnitřní oxidací pomocí mechanického legování a jejich slinutí metou SPS,
  - analýza mechanických vlastností připravených ODS ocelí,
  - analýza mikrostruktury připravených ODS ocelí pomocí SEM a TEM.
- ii. **Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy.**
  - Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy pomocí mechanického legování a jejich slinutí metodou SPS,
  - analýza mechanických vlastností ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy,
  - analýza mikrostruktury ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy pomocí SEM a TEM,
  - posouzení efektu zpevnění ODS ocelí teoretickým výpočtem na základě Hazzledineho modelu.
- iii. **Korozní odolnost ODS ocelí v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi a návrh ochrany povrchu ODS ocelí.**
  - Studium korozních testů na vysoce chromových ODS ocelích v tekutém LBE,
  - analýza změn mechanických vlastností ODS ocelí po expozici v LBE,
  - studium oxidických vrstev na povrchu ocelí po expozici v LBE,
  - příprava ochranné vrstvy na povrchu ODS oceli a její analýza po korozních testech.

## 6. Experimentální část

Pomocí mechanického legování byly připraveny experimentální oceli obsahující 9 hm. % Cr, 14 hm. % Cr a 17 hm. % Cr a jejich varianty zpevněné oxidickými částicemi. Oceli obsahující 9 hm. % Cr a 14 hm. % Cr byly připraveny z atomárních prášků. Ocel obsahující 17 hm. % Cr byla připravena z předlegované práškové oceli. Do práškových ocelí byly přidávány práškové materiály tak, aby mikrostruktura hutných ocelí obsahovala disperzi jemných oxidů Y, Al, Ce, Hf, La, Sc, Ti, Zr a jejich kombinací. Připravené oceli byly studovány z hlediska jejich mechanických vlastností a z hlediska jejich korozní odolnosti v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi. Získané výsledky vedly k definici možné ochrany povrchu ocelí samo-opravující se oxidickou vrstvou v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi. Možnosti této ochrany byly experimentálně ověřeny za použití oceli obsahující 19 % Cr legované Al.

### 6.1. Použité práškové materiály

Chemické složení oceli legované 9 hm. % chrómu připravené v rámci experimentální práce bylo totožné s chemickým složením feriticko-martenzitické oceli EUROFER'97. Tento typ ocelí je v literatuře obvykle označována jako RAFM – reduced activation ferritic-martensitic steel. Chemické složení oceli a atomární prášky použité pro její přípravu jsou uvedeny v Tab. 5.

Tab. 5 Chemické složení 9Cr ODS oceli a prášky použité pro její přípravu.

Prvek	Označení výrobce	Obsah [hm. %]	Čistota [%]	Velikost částic [μm]
Fe	Höganäs ABC 100.30	bal.	99,8	< 200
Cr	Sigma Aldrich 266299	9	99,8	45
W	Sigma Aldrich 357421	1	99,9	12
Mn	Sigma Aldrich 266132	0,5	> 99	45
V	Sigma Aldrich 262935	0,2	99,5	45
Ta	Sigma Aldrich 262846	0,1	99,9	45

Chemické složení oceli legované 14 hm. % chrómu s čistě feritickou maticí připravené v rámci experimentální práce bylo totožné s chemickým složením oceli Fe-14CrWTi vyvinuté CEA [77, 78]. Tato skupina ocelí je obvykle označována jako NFA - nano-structured feritic alloys. Chemické složení oceli a atomární prášky použité pro její přípravu jsou uvedeny v Tab. 6.

**Tab. 6 Chemické složení 14Cr ODS oceli a prášky použité pro její přípravu.**

Prvek	Označení výrobce	Obsah [hm. %]	Čistota [%]	Velikost částic [μm]
<b>Fe</b>	Höganäs ABC 100.30	bal.	99,8	< 200
<b>Cr</b>	Sigma Aldrich 266299	14	99,8	45
<b>W</b>	Sigma Aldrich 357421	2	99,9	12

Ocel obsahující 17 hm. % chrómu byla připravena z předlegované práškové oceli komerčně prodávané firmou Höganäs pod označením 434 LHC. Vysoký obsah chrómu zajišťuje u oceli čistě feritickou matici a vysokou korozní odolnost. Ovšem vysoký obsah chrómu může způsobit křehnutí během vysoko-teplotního stárnutí. Chemické složení připravené oceli je uvedeno v Tab. 7.

**Tab. 7 Chemické složení 17Cr ODS oceli prášky použité pro její přípravu.**

Prvek	Označení výrobce	Obsah [hm. %]	Velikost částic [μm]
<b>Fe</b>	} Höganäs 434 LHC	bal.	< 250
<b>Cr</b>		17	
<b>Mo</b>		1	

Pro tvorbu oxidické disperze byly použity dvě strategie: přímé přidání oxidických částic do kompozice oceli, anebo tvorba oxidických částic vnitřní oxidací prekurzorového prvku, přidaného do kompozice oceli. Pro tvorbu oxidických částic byly použity oxidy a prvky uvedené v Tab. 8. V případě přímého přidání oxidických částic bylo do kompozice oceli přidáno 0,3 hm. % oxidického prášku ( $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ). V případě strategie vnitřní oxidace bylo do kompozice oceli přidáno různé množství prekurzorového prvku (Y, Al, Hf, Zr) tak, aby se v materiálu vytvořilo 0,3 hm. % daného oxidu. Pro tvorbu komplexních oxidických částic byl v prvním

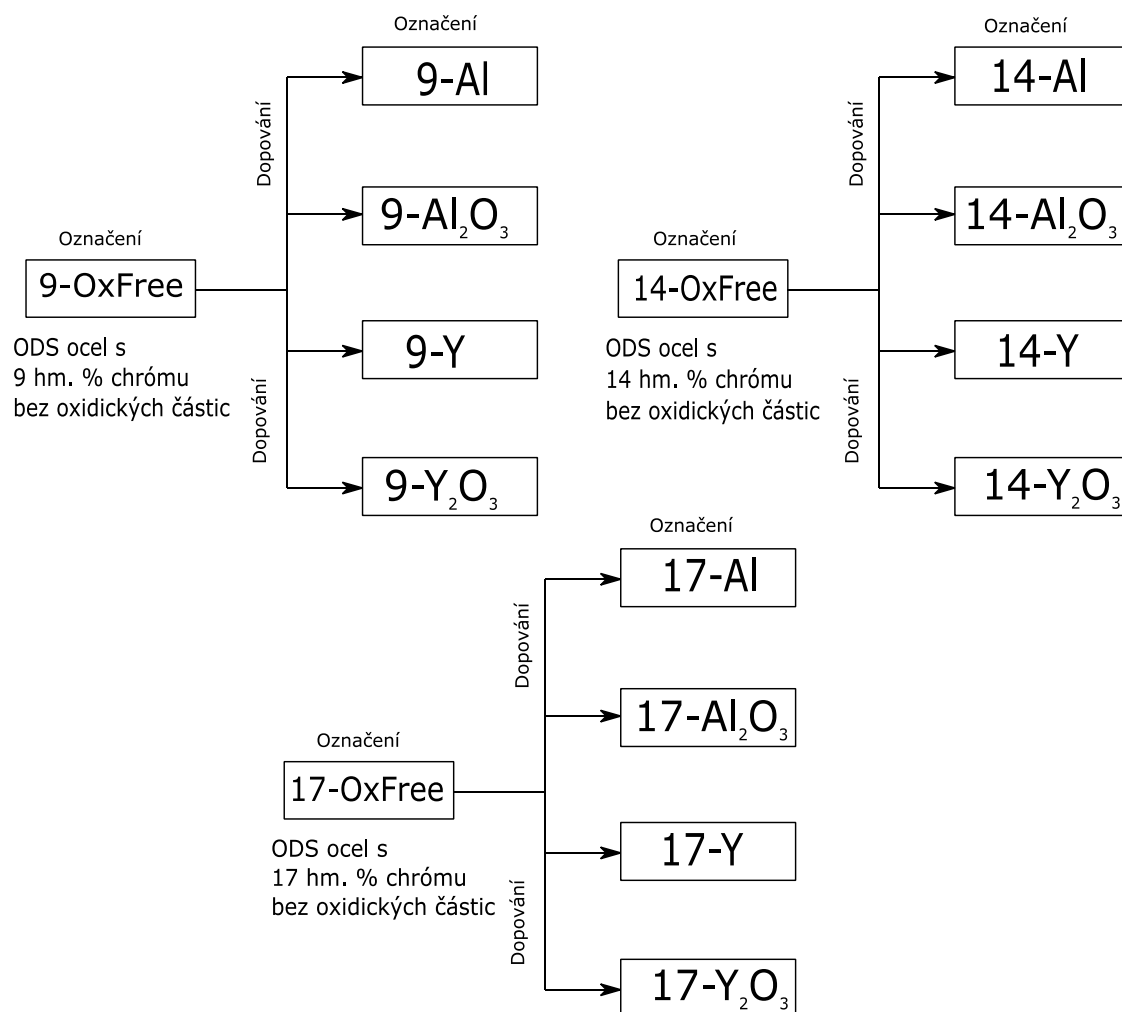
experimentu přidáván také titan. V tomto případě byl do směsi také přidán plynný kyslík tak, aby ve výsledku obsah vzniklých oxidických částic byl stejný jako v případě přímého přidání oxidů.

**Tab. 8 Přehled oxidů a prvků použitých pro přípravu ODS ocelí.**

Oxid/Prvek	Označení výrobce	Čistota [%]	Velikost částic [μm]
<b>Oxidické prášky</b>			
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Sigma Aldrich 205168	99,99	< 10
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Baikowski	99,99	< 1
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Sigma Aldrich 202975	99,99	-
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Sigma Aldrich 289205	99,9	-
<b>Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Sigma Aldrich 307874	99,9	-
<b>Prvkové prášky</b>			
<b>Ti</b>	H.C. Starck	>99	63
<b>Y</b>	Sigma Aldrich 261327	99,9	389
<b>Al</b>	PK Chemie	>99	65
<b>Hf</b>	Sigma Aldrich 266752	99,5	45
<b>Zr</b>	Sigma Aldrich 403296	-	150

Přehled připravených ocelí je uveden na Obr. 23. Oceli bez přídavku oxidických částic jsou označeny jako „ox-free“. Oceli připravené přímým přidáním oxidických částic jsou označeny chemickou značkou příslušného oxidu, tj. „Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, nebo „Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“. Oceli připravené strategií vnitřní oxidace jsou označeny chemickým symbolem daného prvku, tedy „Y“ a „Al“.



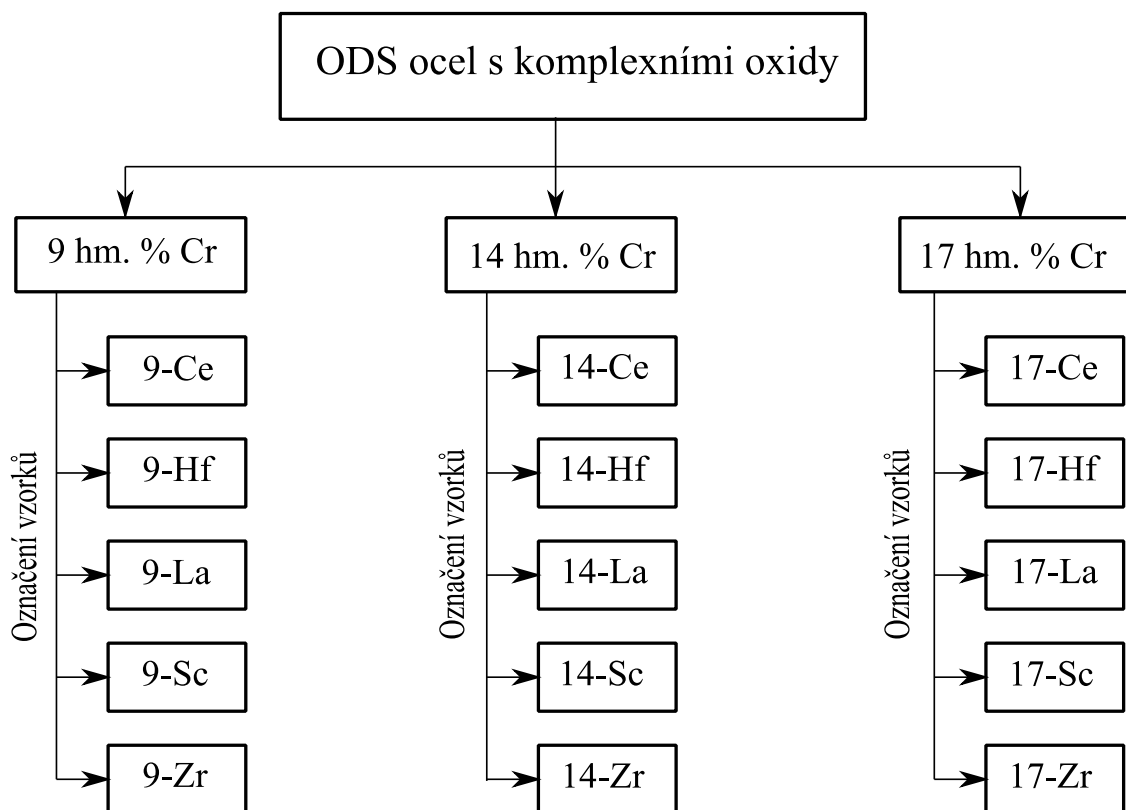


**Obr. 23** Přehled ocelí připravených technikou přímého přidání prvků, nebo technikou vnitřní oxidace.

Byla připravena sada ocelí zpevněných komplexními oxidy. Pro tvorbu komplexních oxidů bylo vybráno 5 různých prvků ze skupiny III. B - skandium, lanthan a IV. B – zirkonium, hafnium, cér (viz Obr. 24). Prvky byly vybrány jako náhrada za titan, aby společně s yttriem tvořily komplexní oxidy, a právě proto byly vybrány prvky z těchto dvou skupin. Bylo předpokládáno podobné chování prvků ze stejné skupiny jako je titan a také prvků ze skupiny jako je yttrium. Výčet takto připravených ocelí je uveden na Obr. 25. Číslice před pomlčkou vyjadřuje, kolik hmotnostních procent chrómu je v základní oceli. Písmena za pomlčkou označují prvek, kterým byl nahrazen titan. Do kompozice ocelí uvedených v Tab. 5 – Tab. 7 byly tedy tyto prvky přidány.

	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8
21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	
39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	
57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	
89-103	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [269]	
	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.116	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.243	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150
	89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Pluto 244

Obr. 24 Výřez z periodické tabulky prvků s ukázkou vybraných prvků pro nové komplexní oxidy. Zeleně jsou zvýrazněny prvky, které byly vybrány jako náhrada za titan.



Obr. 25 Přehled ocelí připravených technikou vnitřní oxidace zpevněné novými typy komplexních oxidů z prvků III. B a IV. B skupiny periodické tabulky.

## 6.2. *Mechanické legování*

Mechanické legování bylo provedeno pomocí kulového planetového mlýnu. Byly použity dva typy kulového planetového mlýnu: jednopozicový mlýn Pulverisette 6 (Fritsch, SRN, dále jen P6, Obr. 26 vlevo) a dvoupozicový mlýn Pulverisette 4 (Fritsch, SRN, dále jen P4, Obr. 26 vpravo). Rychlost otáček mlýnu P6 je dána rychlostí otáčení hlavního unášecího disku. Mezi hlavním unášecím diskem a planetovým diskem, nesoucím mlecí nádobu, je pevně nastaven převodový poměr. Mlýn P4 umožňuje variabilně nastavit převodový poměr mezi unášecím diskem a planetovým diskem. V našem případě byl převodový poměr mlýnu P4 nastaven na stejnou hodnotu, jakou používá mlýnu P6. Mlecí podmínky v obou mlýnech byly tedy totožné. Výhodou mlýnu P4 je to, že umožňuje přípravu dvou dávek v jednom pracovním cyklu. Mlecí nádoba, ve které probíhalo mechanické legování, byla vyrobena z nástrojové oceli 19 452 (C: 0,58-0,66, Si: 0,9-1,2, Mn: 0,9-1,2, Cr: 0,4-0,7), která byla zušlechtěna na maximální tvrdost 55 HRC. Vnitřní objem mlecí nádoby byl 600 cm<sup>3</sup>. Jako mlecí tělesa byly použity koule o průměru 1'' (25,4 mm) z ložiskové oceli 14 109 (C: 0,9-1,1, Mn: 0,3-0,5, Si: 0,15-0,35, Cr: 1,3-1,65, Ni: max 0,3, Cu: max 0,25). Do mlecí nádoby bylo vloženo celkem 21 koulí. V průběhu jednoho mlecí bylo zpracováváno 100 g práškového materiálu a celková váha koulí byla 1412 g. Hmotnostní poměr mlecích koulí k prášku (BPR) byl 14,12.



**Obr. 26 Mlýny použité při mechanickém legování. Pulverisette 6 – vlevo, Pulverisette 4 – vpravo.**

Mechanické legování práškových směsí probíhalo po dobu 24 hodin při 350 ot/min. Konstrukce mlecích misek umožňovala používat při mletí různé typy atmosfér, ale z důvodu kontroly obsahu kyslíku v legované oceli bylo mechanické legování provedeno ve vakuu. Pro odsátí atmosféry z mlecí misky byla použita rotační vývěva od fy. Value model VE215N (Čína).

### ***6.3. Zhutňování a tepelné zpracování připravených práškových materiálů***

Zhutnění připraveného práškového materiálu bylo provedeno metodou SPS (HP D10-SD FCT Systeme GmbH, SRN). Zhutnění práškového materiálu proběhlo ve vakuu při teplotě 1150 °C po dobu 5 minut při tlaku 50 MPa. Byly vyrobeny kruhové výlisky o průměru 30 mm a tloušťce 6 mm. Výlisky byly poté tepelně zpracovány ve dvou stupních. V prvním kroku byly výlisky žíhány při 1100 °C po dobu 30 minut s volným chlazením na vzduchu. Následně byly výlisky žíhány při 750 °C po dobu dvou hodin a následně ochlazovány ve vodě.

Takto připravené oceli byly použity k experimentálnímu programu, který reflektoval cíle disertační práce vytyčené v předchozí kapitole. Provedené experimenty lze rozdělit do tří skupin:

- i) příprava ODS ocelí přímým přidáním oxidů a jejich příprava vnitřní oxidací,
- ii) příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy,
- iii) korozní odolnost ODS ocelí v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi a návrh ochrany povrchu ocelí.

V dalším textu budou popsány experimentální metody použité v průběhu řešení výše uvedených bodů a ve stejném pořadí pak uvedeny ve výsledkové části a získané výsledky diskutovány.

#### ***6.4. Analýzy provedené na materiálech připravených mechanickým legováním.***

**Ad i) příprava ODS ocelí přímým přidáním oxidů a jejich příprava vnitřní oxidací**

**Ad ii) příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy**

Jelikož byla příprava oceli, mechanické testování a mikrostrukturní analýzy pro body i) a ii) naprosto stejná, je i popis přípravy a analýz vzorků spojen do jedné části.

Oceli určené k těmto analýzám byly připraveny mechanickým legováním ve vakuu, zhutněny metodou SPS a následně tepelně zpracovány dvojstupňovým žháním. Z takto připravených těles byla metodou elektrojiskrového obrábění vyrobena plochá tahová zkušební tělesa měrné délky 14 mm s obdélníkovým průřezem 3 x 1 mm. Na těchto vzorcích byly provedeny tahové zkoušky za pokojové teploty a za teploty 600 °C. Zkoušky byly provedeny na stroji Z50 (Zwick/Roell, SRN) při rychlosti posunu příčnicku 0,1 mm/s v souladu s normou ISO 6892-1:2016. U ocelí s komplexními oxidy byly tahové testy provedeny třikrát, aby bylo možné stanovit odchylku měření. Z přetržených částí vzorků byly pomocí přímočaré vodou chlazené pily ISOMET 5000 (Buehler, USA) odřezány hlavy a pomocí standardních metalografických technik byly připraveny vzorky pro obrazovou analýzu a měření tvrdosti podle Vickerse. Měření tvrdosti bylo provedeno na instrumentovaném tvrdoměru Zwick Z2.5 s měřicí hlavou ZHU0.2 (Zwick/Roell, Německo). Měření bylo provedeno při zátěži 5 kg podle normy

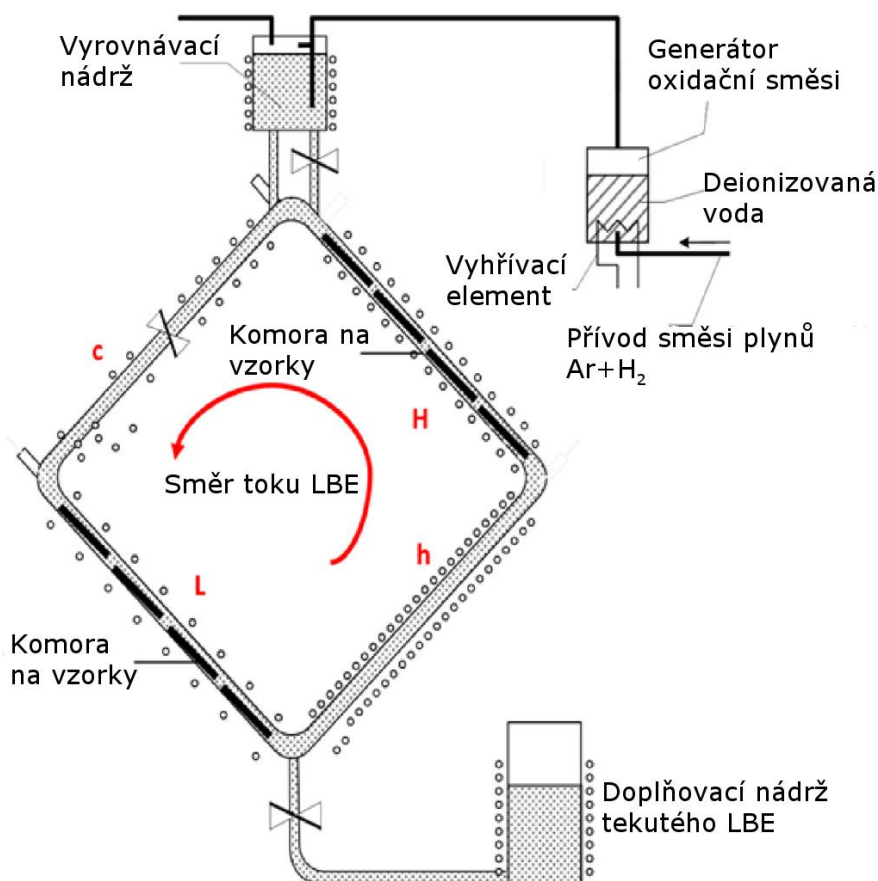
EN ISO 6507. Mikrostruktura a chemické složení oxidických částic připravených výbrusů byly pozorovány na skenovacím mikroskopu LYRA 3 XMU FEG/SEM (Tescan, ČR), který byl vybaven EDS analyzátozem EDX INCA (Oxford Instruments INCA Energy EDX, UK). Detailní analýza zejména oxidických částic byla provedena pomocí FEG STEM (Carl Zeiss LIBRA<sup>®</sup>200FE vybavený EDS spectrometrem Bruker XFlash<sup>®</sup> 6T |30 a FEI Titan Themis 60-300 vybavený Super-X EDX SSD-detektorem). Měření hustoty slinutých ocelí bylo provedeno Archimédovou metodou dvojího vážení v deionizované vodě podle normy EN 623-2.

## **6.5.     *Popis přípravy a testů provedených na materiálu PM2000***

### **Ad iii) korozní odolnost ODS ocelí v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi a návrh ochrany povrchu ocelí**

Pro experimenty analyzující korozní napadení materiálů v prostředí tekutého kovu a jejich možnou ochranu byla použita komerční ocel s označením PM2000. Chemické složení této oceli je 19 hm. % Cr - 4.5 hm. % Al - 0.3 hm. % Ti a 0.5 hm. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tato ocel kombinuje několik možností zvýšení korozní odolnosti. První z faktorů, který zvyšuje korozní odolnost je vysoký obsah chrómu (19 hm. %). Druhým faktorem je přítomnost homogenní oxidické disperze, která také přispívá ke zlepšení korozní odolnosti. Hlavním důvodem, proč byla vybrána tato ocel byl však relativně vysoký obsah hliníku (4,5 hm. %). V práci Strehl et al. [79] bylo ukázáno, že díky přítomnosti hliníku v tuhém roztoku je možné pomocí dlouhodobého vysokoteplotního žíhání vytvořit na povrchu oceli PM2000 vrstvu oxidu hlinitého. Tato vrstva může hrát důležitou roli v korozní ochraně v prostředí olovo-bismutového eutektika.

Pro simulaci korozního prostředí byla použita konvekční korozní smyčka COLONRI II vyvinutá a provozovaná Ústavem jaderného výzkumu v Řeži. Název smyčky vychází z anglického názvu Convection LOop NRI. Schéma smyčky je možné vidět na Obr. 27.

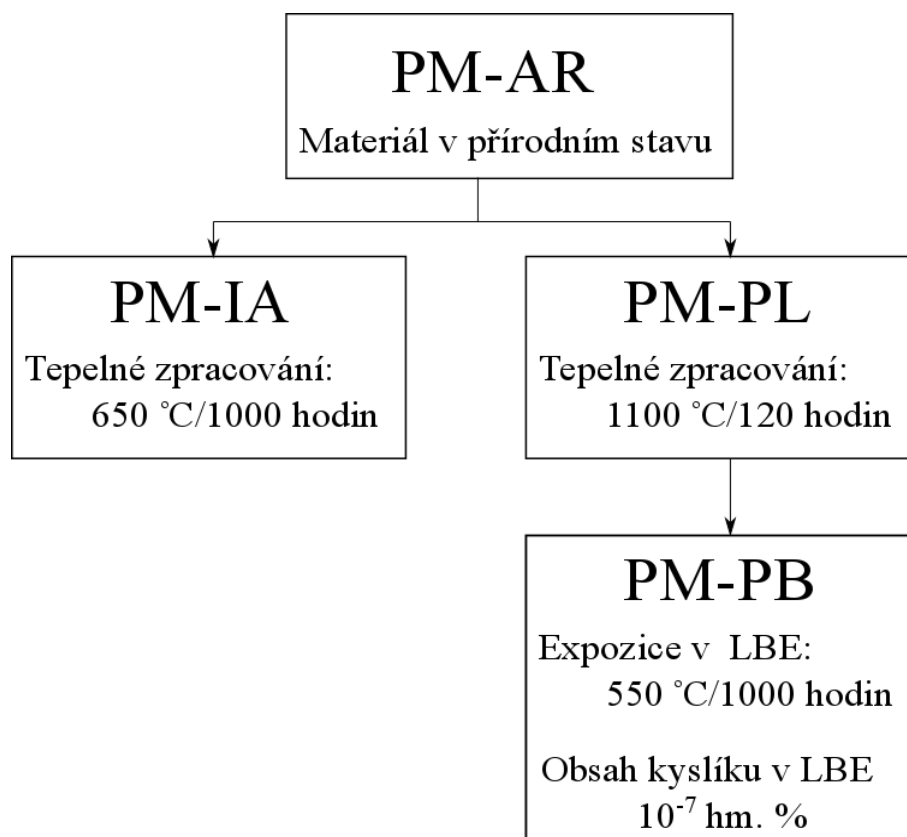


Obr. 27 Schéma korozní smyčky COLONRI II. Schéma převzato z práce Di Gabriele [80].

COLONRI II je vertikální smyčka, která je vyrobená z materiálu AISI 321 (18Cr-9Ni-1Ti). Smyčku můžeme rozdělit do čtyř různých sekcí, které jsou na obrázku označeny jako  $H$ ,  $h$ ,  $L$ ,  $c$ . Sekce označené jako  $H$  a  $L$  obsahují komory pro vzorky, přičemž  $H$  je vysokoteplotní sekce a  $L$  je nízkoteplotní sekce. Teplota sekcí  $c$  a  $h$  je pečlivě balancována tak, aby docházelo ke konvekčnímu pohybu taveniny uvnitř smyčky – sekce  $c$  je chladicí rameno a sekce  $h$  je rameno s vyhříváním. Každá sekce je dlouhá jeden metr a v každé experimentální sekci je držena konstantní teplota. V každé testovací sekci jsou čtyři držáky na vzorky. Rychlost proudění tekutého LBE je cca 1,85 cm/s, což odpovídá hmotnostnímu proudění cca 0,04 kg/s. V této smyčce je také možno, díky vyrovnávací nádrži, přidávat do tekutého kovu směs plynů. V našem případě byl kontrolován obsah kyslíku v proudící tavenině. Obsah kyslíku byl monitorován kyslíkovým senzorem, který je umístěn právě ve vyrovnávací nádrži.

Ocel PM2000 byla analyzována ve čtyřech různých stavech, aby bylo možné prozkoumat jednotlivé mechanismy, které by mohly ovlivňovat mechanické vlastnosti

oceli vystavené koroznímu napadení. Přehled vzorků s označením a stavem materiálu je uveden na Obr. 28.



**Obr. 28 Označení vzorků materiálu PM2000 podle provedeného tepelného zpracování a provedených testů v korozním prostředí.**

Materiál označen PM-AR je materiál ve výchozím stavu, bez tepelného zpracování, či jiné expozice. Vzorky označené jako PM-IA jsou připravené z části materiálu, který byl nejdříve vystaven isotermickému stárnutí při teplotě 650 °C po dobu 1000 hodin ve vzdušné atmosféře. Následně byly z tohoto materiálu vyrobeny vzorky pro mechanické zkoušky. Cílem tohoto kroku bylo ověřit změny vlastností výchozího materiálu po dlouhodobém pobytu na teplotě blízké teplotě provozu. Vzorky označené jako PM-PL jsou vzorky připravené z výchozího materiálu, na jejichž povrchu byla vysokoteplotním žíháním vytvořena ochranná vrstva oxidu hlinitého. Nejprve byly nařezány vzorky z většího kusu materiálu. Následně byly vzorky vloženy do pece, kde byly podrobeny vysokoteplotnímu žíhání ve vzdušné atmosféře, v jehož průběhu se na povrchu materiálu vytvořila vrstva oxidu hlinitého. Žíhání trvalo 120 hodin na teplotě 1100 °C. Poslední sada vzorků byla označena jako PM-PB. Jedná se o vzorky, které byly zpracovány pomocí dlouhodobého vysokoteplotního žíhání stejně jako vzorky PM-PL a na jejichž povrchu tedy byla vytvořena oxidická vrstva. Tyto vzorky byly následně



vystaveny působení tekutého LBE. Expozice v LBE probíhala v dříve zmíněné smyčce COLONRI II za 500 °C po dobu 1000 hodin. Obsah kyslíku byl v tekutém kovu udržován na úrovni  $10^{-7}$  hm %.

Pro zkoušky mechanických vlastností byla vyrobena válcová tahová tělesa o průměru 2 mm a měrné délce 11 mm a mini-Charpy ohybová tělesa KLST s V vrubem o rozměrech 3 x 4 x 27 mm (dle DIN 50115). Tahové zkoušky byly provedeny na univerzálním zkušebním stroji Z50 (Zwick/Roell, SRN) za pokojové teploty podle normy ISO 6892-1:2016 při rychlosti posunu příčnicku 0,1 mm/s. Instrumentované zkoušky rázem v ohybu byly provedeny na Charpyho kladivu B5113.303 (Zwick/Roell, SRN) s nominální energií 15 J a nárazovou rychlostí 3,85 m/s. Zkoušky byly provedeny podle normy EN 10045-1, ISO 148 a EN ISO 14556 za teplot od -196 °C do 140 °C.

Analyza lomových ploch, mikrostruktura, korozní napadení ochranné vrstvy oxidu hlinitého a analýza chemického složení byly provedeny pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu LYRA 3 XMU FEG/SEM (Tescan, ČR), který byl vybaven EDS analyzátozem EDX INCA (Oxford Instruments INCA Energy EDX, UK).

## 7. Výsledky

### 7.1. *Příprava ODS ocelí přímým přidáním oxidů a jejich příprava vnitřní oxidací*

Jak naznačily výsledky prvních experimentů provedených v diplomové práci R. Husáka [81], je možné pro tvorbu oxidické disperze zvolit cestu vnitřní oxidace vhodných prvků obsažených v kompozici oceli. V práci bylo popsáno mechanické legování oceli typu Höganäs 434 LHC. Analýza vzhledu a vlastností práškového materiálu v průběhu mechanického legování poukazovala na skutečnost, že v atmosféře, ve které byl přítomen kyslík, vznikalo velké množství oxidických částic. Tvorba oxidických částic byla důsledkem vnitřní oxidace, tedy interakce kyslíku s čistým povrchem fragmentovaných práškových částic. Byl proto proveden rozsáhlý experiment zaměřený na přípravu ocelí zpevněných disperzí  $Y_2O_3$  a  $Al_2O_3$  připravených přímým přidáním oxidů do mechanicky legované směsi prášků a totožných ocelí, v nichž byla oxidická disperze připravena vnitřní oxidací Y a Al. Jak bylo uvedeno v experimentální části, byly připraveny tři druhy ocelí obsahujících 9, 14 a 17 hm. % chrómu. Následně byl vyhodnocen účinek a efektivita rozdílné přípravy ODS ocelí na tvorbu zpevňující disperze a jejich mikrostrukturní a mechanické vlastnosti.

Vzhledem k tomu, že prášky byly zhutněny metodou SPS a maximální zatížení a teplota působily na prášek po dobu 5 minut, nelze očekávat, že dojde k naprostému zhutnění prášku, podobně jako se děje v případě dlouhodobého difúzního zhutňování keramických prášků. Hustota zhutněných prášků, zjištěná Archimédovou metodou měření hustoty dvojím vážením, se pohybovala v rozmezí od 94,88 % do 97,61 % (viz. Tab. 9). Nejnižší průměrná hustota byla dosažena u oceli se 17 hm. % chrómu - 95,8 %. U ocelí se 14 hm. % chrómu bylo dosaženo průměrné hustoty 96,85 % a u ocelí obsahujících 9 hm. % pak průměrné hustoty 96,7 %.

**Tab. 9 Teoretická hustota (v %) u slinutých ocelích připravených přímým přidáním oxidů a vnitřní oxidací.**

	OxFree	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y
9 hm. % Cr	97,17	96,83	95,52	96,73	97,61
14 hm. % Cr	97,51	97,53	94,88	97,00	97,35
17 hm. % Cr	95,31	95,08	96,39	96,54	95,76

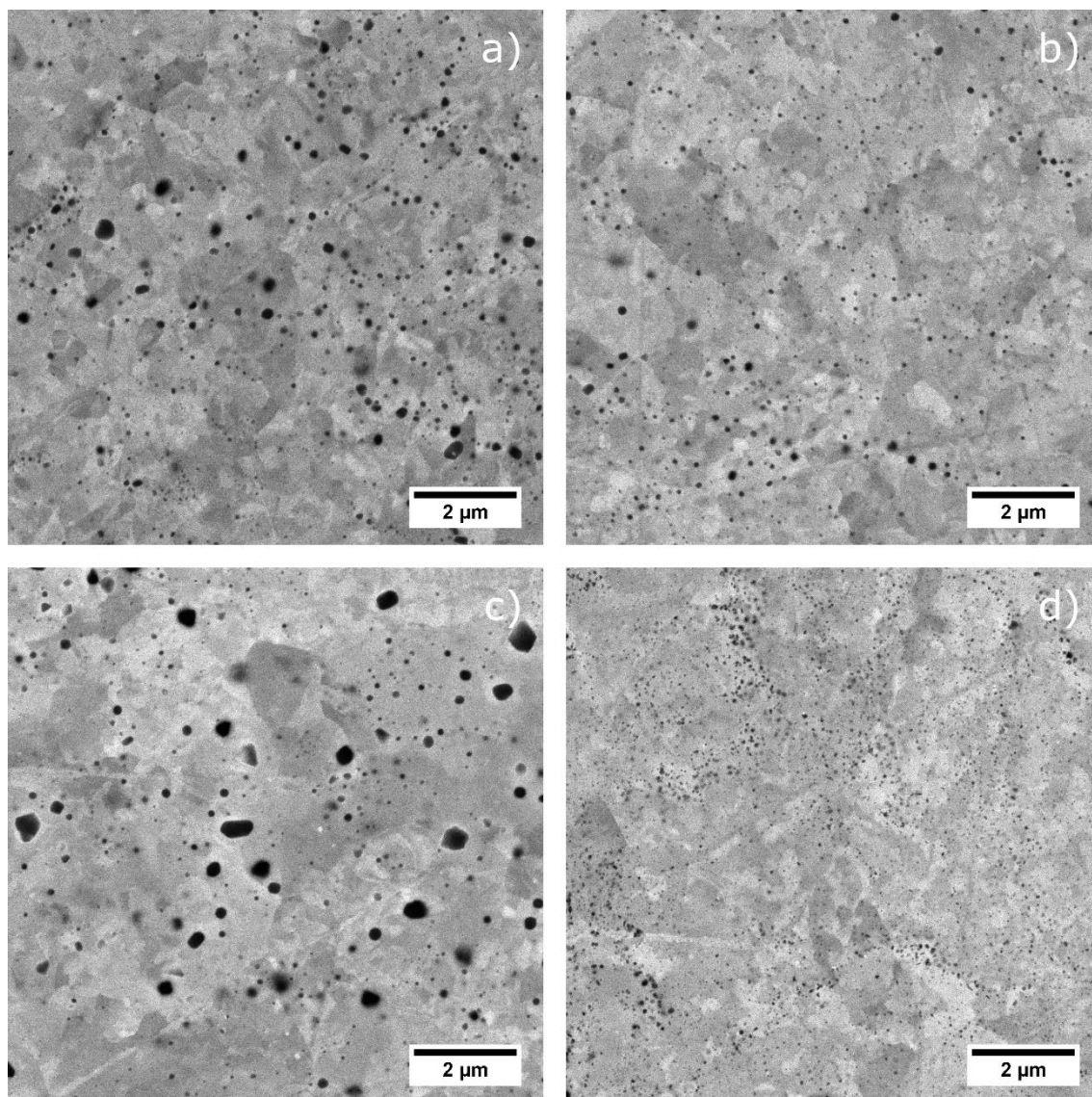
- teoretická hustota 9Cr oceli: 7,84 g.cm<sup>-3</sup>

- teoretická hustota 14Cr oceli: 7,85 g.cm<sup>-3</sup>

- teoretická hustota 17Cr oceli: 7,75 g.cm<sup>-3</sup>

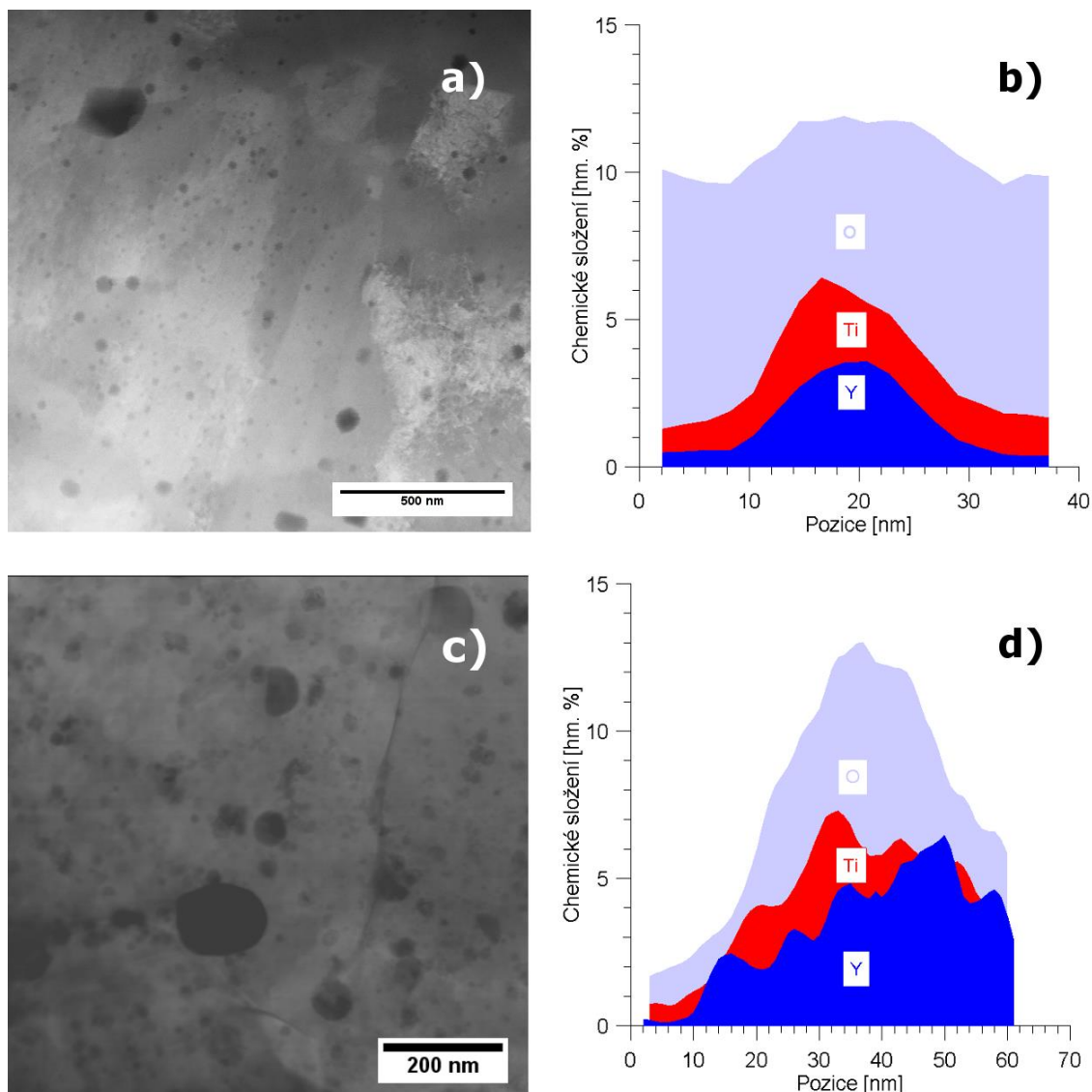
### 7.1.1. Výsledky pozorování mikrostruktury

Na Obr. 29 je uvedena mikrostruktura 9Cr ocelí vyrobených přímým přidáním oxidů a metodou vnitřní oxidace. V horní části obrázku jsou oceli dopované oxidem yttritým (Obr. 29 a) a yttriem (Obr. 29 b). Velikost oxidických částic se pohybovala v rozmezí 50 nm až 200 nm. Oxidické částice byly v případě obou ocelí rovnoměrně rozmístěné v mikrostruktuře ocelí. Oceli dopované oxidem hlinitým (Obr. 29 c) a hliníkem (Obr. 29 d) vykazovaly výrazné mikrostrukturní rozdíly. Ocel připravená metodou vnitřní oxidace obsahovala jemné oxidické částice velikosti kolem 70 nm rovnoměrně rozmístěné v mikrostruktuře oceli. Naproti tomu ocel připravená přímým přidáním oxidu hlinitého obsahovala velké množství hrubých oxidických částic s velikostí až 800 nm.



**Obr. 29 Mikrostruktura ocelí vyrobených přímým přidáním oxidů a metodou vnitřní oxidace: a) 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) 9-Y, c) 9-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) 9-Al.**

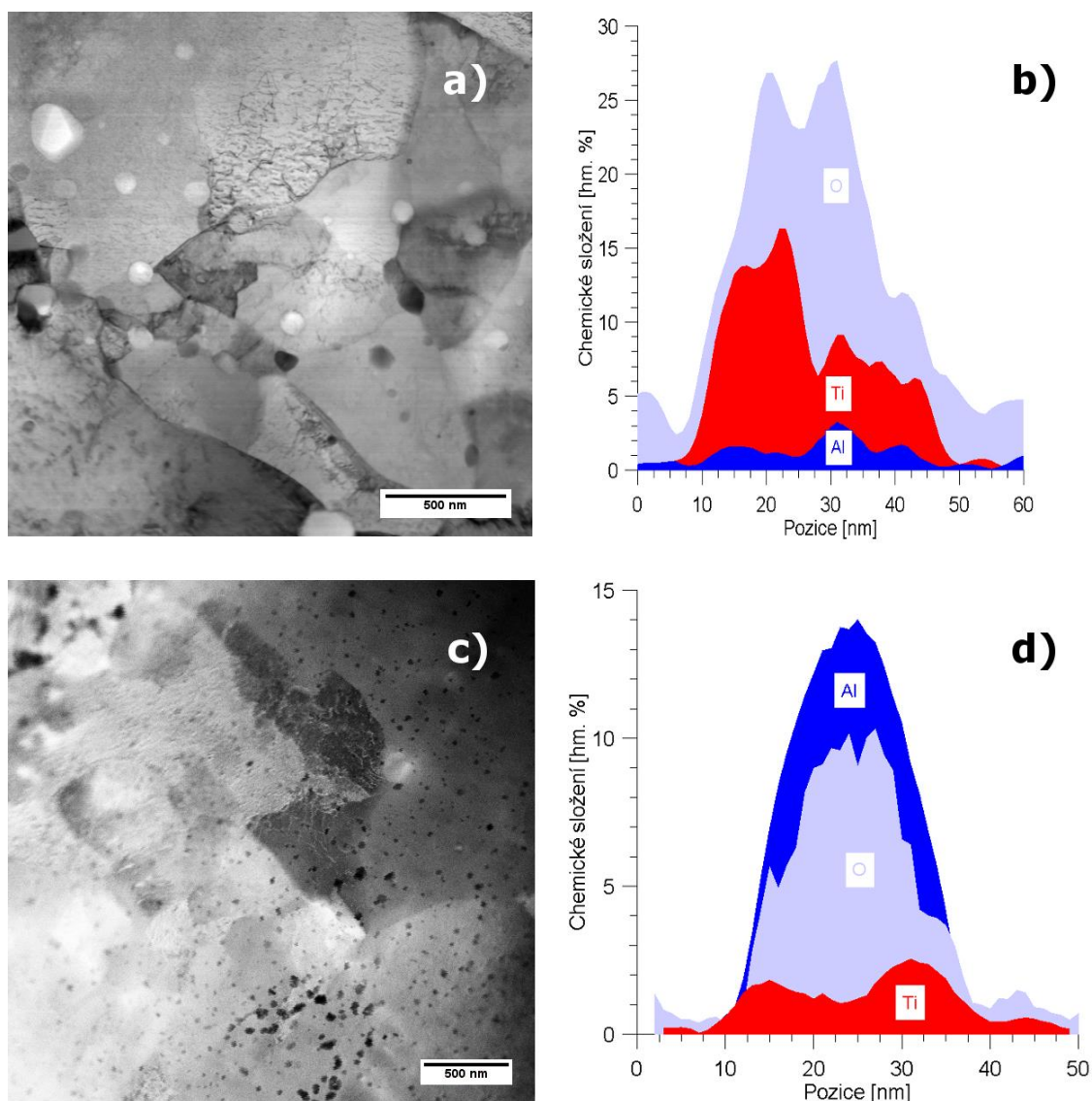
Chemická analýza provedená metodou TEM EDS ukázala rozdíly v chemickém složení zpevňujících oxidických částic přidáných do kompozice oceli přímo, nebo připravených vnitřní oxidací, a to zejména v případě ocelí zpevněných oxidem hlinitým. U ocelí zpevněných oxidem yttritým nebyl rozdíl mezi ocelí připravenou přímým přidáním oxidů a ocelí připravenou vnitřní oxidací pozorován. Na fotografiích Obr. 30 a) a Obr. 30 c) bylo pozorováno, že velikost částic v obou těchto ocelích se výrazně nelišila. Také chemické složení částic bylo velmi podobné – částice byly tvořeny komplexním oxidem yttria a titanu. Výsledky čarové EDS analýzy oxidických částic obsažených v oceli 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a oceli 9-Y jsou uvedeny na Obr. 30 b) a Obr. 30 d).



**Obr. 30 Mikrostruktura oceli s přidavkem yttria a oxidu yttritého. a) 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) EDS analýza částice v oceli 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) 9-Y, d) EDS analýza částice v oceli 9-Y.**

U ocelí zpevněných částicemi oxidu hlinitého byl zaznamenán výrazný rozdíl mezi mikrostrukturou ocelí připravených přímým přidáním oxidů a mikrostrukturou ocelí připravených vnitřní oxidací. Mikrostruktura ocelí připravených přidáním oxidů obsahovala velké množství původních částic oxidu hlinitého o velikosti až 800 nm a malý podíl jemnějších částic (viz. Obr. 31). Jemné oxidické částice byly v případě těchto ocelí tvořeny především oxidem Ti s velmi malým podílem hliníku. Výsledek chemické analýzy částice o velikosti cca 40 nm je uvedena na Obr. 31 b). Oproti tomu ocel připravená vnitřní oxidací hliníku (9-Al) obsahovala v mikrostruktuře disperzi velmi jemných částic. Velikost těchto jemných částic se pohybovala v rozmezí 10 nm – 50 nm.

Fotografie disperze v oceli 9-Al je uvedena na Obr. 31 c). Chemická analýza ukázala, že oxidické částice v této oceli (Obr. 31 d)) byly tvořeny komplexními oxidy hliníku a titanu.



Obr. 31 Mikrostruktura oceli s přidavkem hliníku a oxidu hlinitého. a) 9-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) EDS analýza částice v oceli 9-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) 9-Al, d) EDS analýza částice v oceli 9-Al.

### 7.1.2. Výsledky mechanických zkoušek

Mechanické vlastnosti připravených ocelí jsou přehledně shrnuty v Tab. 10. Výrazné rozdíly ve velikosti, distribuci i chemickém složení oxidických částic se projevíly také v rozdílech mechanických vlastností ocelí. Tvrdost, jako vlastnost integrující jak elastickou, tak i plastickou složku deformace ukázala, že ve všech případech (vyjma ocelí 14-Y a 14-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) došlo k jejímu zvýšení u ODS ocelí, ve srovnání

s jejich nezpevněnými variantami. Ani u jednoho druhu oceli nebylo dosaženo vyšší tvrdosti při přidání  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve srovnání s ocelmi dopovanými čistým hliníkem. Naprostý opak byl zjištěn u ocelí s přidavkem čistého yttria a  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , kde všechny vzorky s příměsí čistého yttria nedosáhly takového nárůstu tvrdosti jako v případě přidání  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

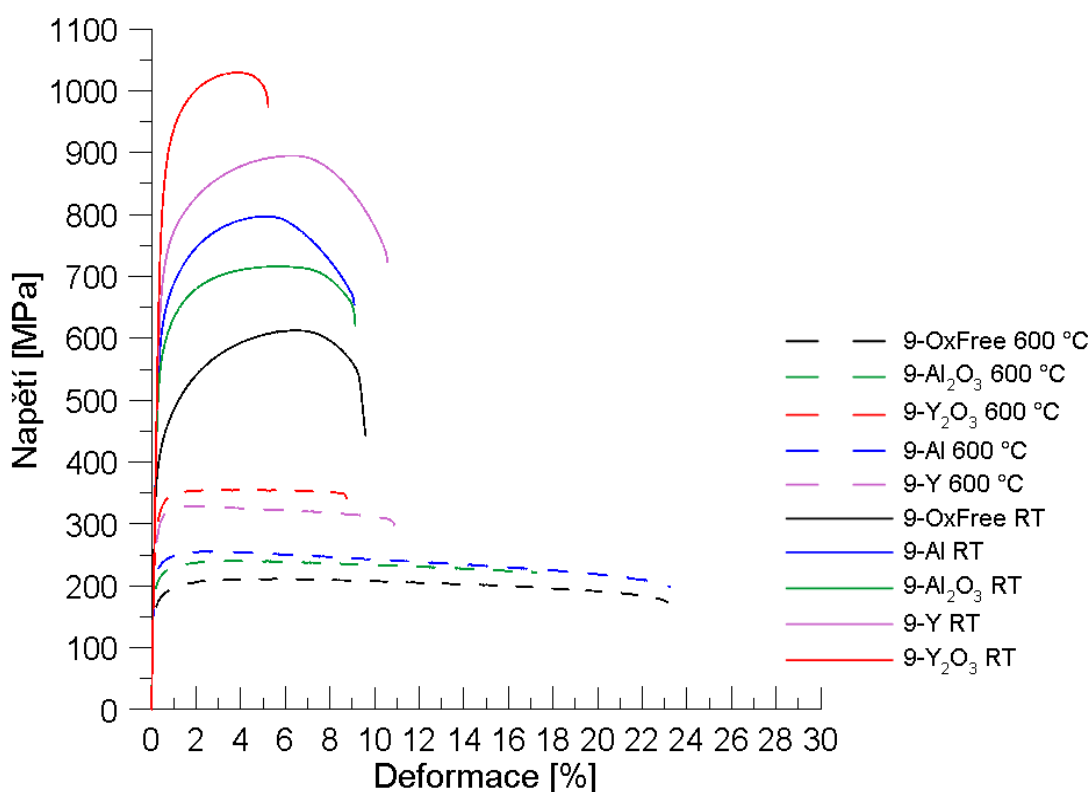
**Tab. 10** Výsledky mechanických zkoušek ocelí připravených přímým přidáním oxidů a vnitřní oxidací.

	Tvrdost [HV5]	Rp0.2 (RT / 600 °C *) [MPa]	Rm (RT / 600 °C *) [MPa]	A (RT / 600 °C *) [%]
9-OxFree	201 ± 0,64	<b>415</b> / 173	<b>613</b> / 212	<b>9,1</b> / 23
9- $\text{Al}_2\text{O}_3$	208 ± 1,97	<b>570</b> / 207	<b>716</b> / 240	<b>8,8</b> / 17,2
9-Al	220 ± 1,24	<b>620</b> / 226	<b>797</b> / 255	<b>8,8</b> / 23,1
9- $\text{Y}_2\text{O}_3$	343 ± 3,3	<b>869</b> / 314	<b>1029</b> / 356	<b>4,8</b> / 8,5
9-Y	325 ± 3,82	<b>704</b> / 294	<b>895</b> / 329	<b>10,2</b> / 10,7
14-OxFree	297 ± 0,67	<b>770</b> / 314	<b>970</b> / 361	<b>12,5</b> / 19,1
14- $\text{Al}_2\text{O}_3$	200 ± 2,72	<b>507</b> / 188	<b>760</b> / 237	<b>12,4</b> / 21,9
14-Al	375 ± 4,5	<b>1139</b> / 459	<b>1376</b> / 526	<b>7,8</b> / 12,3
14- $\text{Y}_2\text{O}_3$	347 ± 2,76	<b>890</b> / 353	<b>1041</b> / 425	<b>1,3</b> / 13,3
14-Y	234 ± 2,5	<b>594</b> / 265	<b>855</b> / 328	<b>14,1</b> / 27,4
17-OxFree	203 ± 1,13	<b>315</b> / 175	<b>593</b> / 233	<b>18,6</b> / 30,3
17- $\text{Al}_2\text{O}_3$	263 ± 2,13	<b>578</b> / 299	<b>763</b> / 333	<b>12,8</b> / 34
17-Al	319 ± 3,32	<b>696</b> / 353	<b>996</b> / 407	<b>8,9</b> / 29,5
17- $\text{Y}_2\text{O}_3$	272 ± 3,07	<b>515</b> / 289	<b>769</b> / 357	<b>10,1</b> / 33,1
17-Y	229 ± 2,9	<b>396</b> / 224	<b>657</b> / 277	<b>16,8</b> / 46,4

\* Tučným textem je označen výsledek tahové zkoušky za pokojové teploty, kurzívou je označen výsledek tahové zkoušky za zvýšené teploty.

Výsledky tahových zkoušek byly velmi podobné výsledkům zkoušek tvrdosti. Výsledky všech tahových zkoušek jsou shrnuty v Tab. 10. Na Obr. 32 jsou uvedeny záznamy tahových zkoušek ocelí obsahujících 9 hm. % chrómu, na Obr. 33 jsou uvedeny záznamy tahových zkoušek ocelí obsahujících 14 hm. % chrómu a na Obr. 34 jsou potom uvedeny záznamy tahových zkoušek ocelí obsahujících 17 hm. % chrómu. U ocelí s 9 hm. % bylo dosaženo zpevnění po vytvoření disperze oběma metodami (Obr. 32). Byly však naměřeny rozdíly ve zpevnění, když byla disperze vytvořena přidáním kovu (yttrium nebo hliník), nebo přidáním oxidu ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). V případě yttriových ocelí bylo dosaženo vyššího zpevnění u oceli 9- $\text{Y}_2\text{O}_3$  než v případě oceli 9-Y. Rozdíl

v hodnotách meze kluzu byl cca 170 MPa. Na druhou stranu vykazovala ocel 9-Y téměř dvojnásobnou tažnost (10,2 % vs. 4,8 %). Naopak po přidání  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bylo dosaženo nižšího zpevnění než u oceli 9-Al. Rozdíl meze kluzu mezi těmito materiály byl 80 MPa, ale tažnost byla totožná. Tento trend byl pozorovatelný i u zkoušek provedených při teplotě 600 °C. Lze konstatovat, že v případě oceli s 9 hm. % chrómu bylo dosaženo nejvyššího zpevnění u oceli dopované  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , která však na druhou stranu vykazovala nejnižší tažnost.

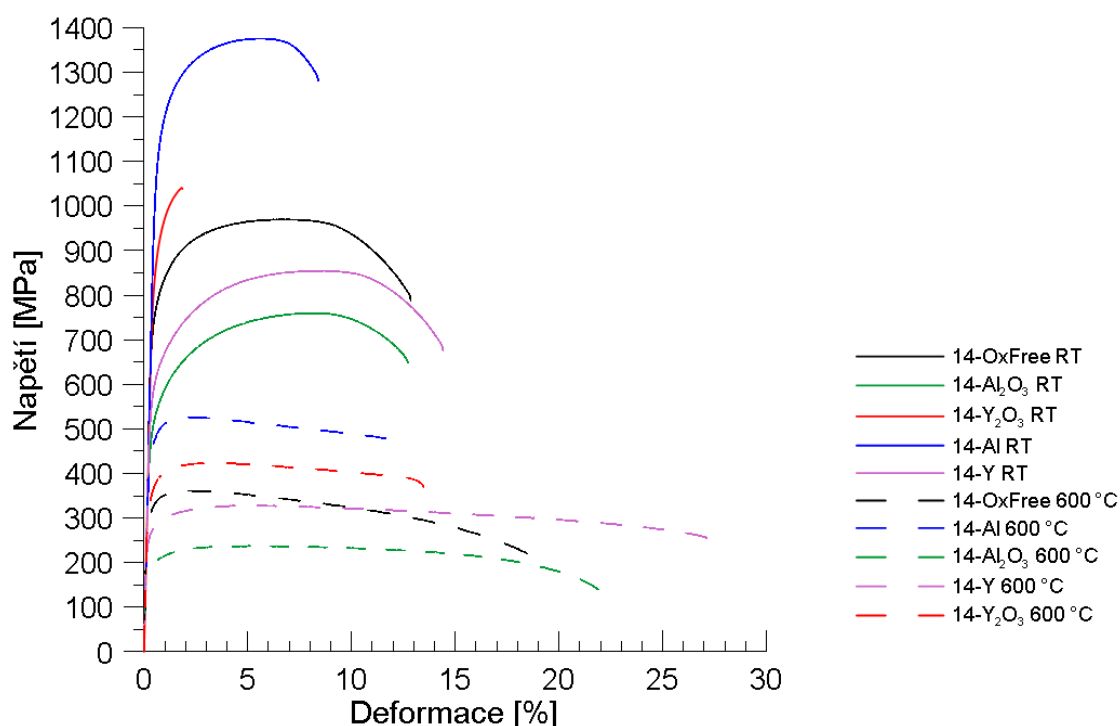


**Obr. 32** Záznamy tahových zkoušek pro vzorky s 9 hm. % chrómu za pokojových teplot a za 600 °C.

Na záznamu tahových zkoušek oceli se 14 hm. % chrómu je patrný jeden velmi výrazný rozdíl oproti ostatním připraveným ocelím (Obr. 33). Vzorky s označením 14- $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 14-Y vykazovaly nižší hodnoty meze pevnosti a meze kluzu za pokojových a zvýšených teplot než základní ocel bez oxidické disperze. Hodnota meze kluzu čisté oceli byla stanovena na 770 MPa. Mez kluzu materiálu 14-Y byla 594 MPa a u materiálu 14- $\text{Al}_2\text{O}_3$  byla pouze 507 MPa. Nejvyšší pevnostní charakteristiky pak vykazovala ocel 14-Al jejíž mez kluzu byla 1139 MPa. Vzorek s označením 14-Y $_2$ O $_3$  pak vykazoval



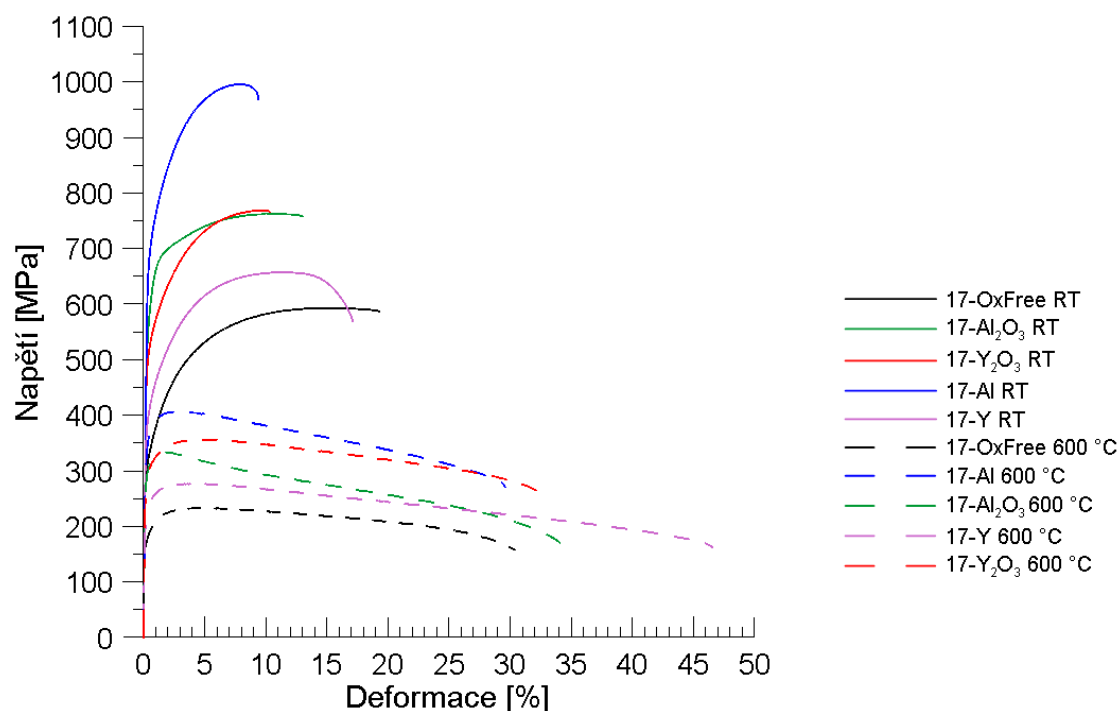
nejnižší tažnost (pouze 1,3 %). To je ale způsobené zřejmě velkým vnitřním defektem, jelikož tahová zkouška skončila v oblasti za mezí kluzu a nebylo dosaženo tvorby krčku. Z důvodu malého množství materiálu nebylo však možné tento experiment opakovat. Stejně jako u 9Cr ocelí, i zde byl trend vysokoteplotních tahových zkoušek obdobný, jako u tahových zkoušek provedených za pokojových teplot. Je možné si všimnout, že tažnost oceli 14-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byla za vysokých teplot téměř stejná jako u materiálu 14-Al. Je tedy možné, že pokud by za pokojových teplot neobsahoval vzorek vnitřní defekt, tak by se jeho tažnost mohla pohybovat kolem 7 % místo naměřených 1,3 %.



**Obr. 33** Záznamy tahových zkoušek pro vzorky s 14 hm. % chrómu za pokojových teplot a za 600 °C.

U ocelí obsahujících 17 hm. % chrómu došlo ke zpevnění u všech vzorků obsahujících oxidickou disperzi (Obr. 34). Nevyšší zpevnění bylo zaznamenáno u oceli 17-Al, pro kterou byla zjištěna mez kluzu ve výši 696 MPa. Oproti výchozí oceli jde o nárůst meze kluzu o téměř 400 MPa. Zhruba poloviční zpevnění bylo pozorováno u oceli 17-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mez kluzu 578 MPa) a oceli 17-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mez kluzu 515 MPa). Nejmenšího zpevnění bylo dosaženo u oceli 17-Y kde byla zjištěna mez kluzu 396 MPa. U této oceli bylo velmi pěkně vidět, jak s narůstající pevností klesá tažnost. Největší tažnost měla výchozí ocel (A= 18,8 %) a nejnižší tažnost pak ocel 17-Al (A= 8,9 %). Vysokoteplotní zkoušky i zde měly obdobný trend jako tahové zkoušky za pokojových

teplot. Avšak u materiálu 17-Y došlo k výraznému zvýšení tažnosti, která při teplotě 600 °C dosahovala hodnot až 46,4 %.



Obr. 34 Záznamy tahových zkoušek pro vzorky s 17 hm. % chrómu za pokojových teplot a za 600 °C.

Při celkovém pohledu na všechny tahové zkoušky provedené za pokojových teplot, zvýšených teplot i zkoušky tvrdosti bylo zjištěno větší zpevnění u ocelí dopovaných oxidem yttritým v porovnání s ocelmi obohacenými čistým yttriem. Na druhou stranu oceli dopované oxidem hlinitým nikdy nedosáhly takového zpevnění jako oceli dopované čistým hliníkem. U oceli obsahující 14 hm. % chrómu dokonce došlo k degradaci mechanických vlastností při přidání oxidu hlinitého v porovnání s výchozí ocelí.

Výsledky uvedené v této kapitole ukazují na možnost přípravy oxidické disperze v mikrostruktuře oceli modifikovanou cestou (vnitřní oxidací vhodných příměsí), která otevírá možnost přípravy ocelí zpevněných oxidy, které není možné mechanickým legováním účinně rozdispergovat v mikrostruktuře připravované oceli. Tento přístup byl využit v další části práce a vedl k definici zcela nových typů oxidicky zpevněných ocelí.

## **7.2. Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy**

V následujícím kroku řešení disertační práce byly navrženy a připraveny ODS oceli zpevněné novými typy komplexních oxidů. Jednalo se o modifikaci konvenčních ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy na bázi yttria a titanu. V této části experimentu byl titan nahrazen cérem, hafniem, lanthanem, skandiem a zirkoniem. Použití prvků v čisté formě, nebo v oxidické formě se řídilo několika aspekty. V první řadě to byla zejména tvrdost prvku (oxidu). Dalším aspektem byla bezpečnost práce, kde bylo nutné z důvodu absence gloveboxu použít stabilní oxidy na místo reaktivních čistých prvků (La, Ce). Posledním rozhodovacím aspektem byla cena suroviny. V případě skandia byla tvrdost oxidu a čistého prvku téměř totožná, ale cena čistého skandia byla téměř dvacetinásobná oproti  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Efektivita zpevnění jednotlivých prvků byla analyzována pomocí mechanických zkoušek a obrazovou analýzou snímků ze skenovacího a transmisního elektronového mikroskopu. V této části experimentálního programu byly také provedeny výpočty napomáhající k přesnějšímu popisu a pochopení vlivu vytvořené oxidické disperze na mez kluzu ocelí. Výpočet byl proveden pro dvě sady ocelí: i) oceli obsahující 9 hm. % chrómu zpevněné různými typy oxidů (výsledky mechanických zkoušek této sady vykazovaly nejlepší efektivitu zpevnění) a ii) oceli obsahující 9 hm. %, 14 hm. % a 17 hm. % chrómu zpevněné oxidy Sc-Y (oceli dopované skandiem vykazovaly nejvyšší míru zpevnění).

### **7.2.1. Výsledky měření hustoty a tvrdosti ODS ocelí s komplexními oxidy**

Výsledky měření hustoty pro ODS oceli zpevněné komplexními oxidy jsou uvedeny v Tab. 11. Hustota připravených ocelí se pohybovala od 95,5 % až do 98,22 %. Nejnižší hustotu, stejně jako v předchozím experimentu, dosáhla ocel obsahující 17 hm. % chrómu. Průměrná hustota ocelí obsahujících 17 hm.% chrómu se pohybovala na hodnotě 95,95 %. Naproti tomu oceli obsahující 9 hm. % dosáhly průměrné hustoty 97,24 % a oceli obsahující 14 hm. % chrómu pak 97,75 %.

**Tab. 11 Tvrdość a hustota ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy.**

Prvek pro tvorbu komplexních oxidů	Hustota [%]			Tvrdość [HV5]		
	9Cr	14Cr	17Cr	9Cr	14Cr	17Cr
Ce-Y	97,22	97,78	96,40	321 ± 2	371 ± 3	235 ± 6
Hf-Y	97,71	97,31	95,96	364 ± 3	397 ± 6	283 ± 3
La-Y	97,48	98,00	95,85	283 ± 4	331 ± 1	242 ± 6
Sc-Y	97,45	97,42	95,51	376 ± 3	331 ± 4	283 ± 4
Zr-Y	96,34	98,22	96,02	287 ± 11	302 ± 4	202 ± 2
Ti-Y	96,73	97,00	96,54	343 ± 3	347 ± 3	273 ± 3
Ox Free	97,17	97,51	95,31	201 ± 1	297 ± 1	203 ± 1

- teoretická hustota 9Cr oceli: 7,84 g.cm<sup>-3</sup>

- teoretická hustota 14Cr oceli: 7,85 g.cm<sup>-3</sup>

- teoretická hustota 17Cr oceli: 7,75 g.cm<sup>-3</sup>

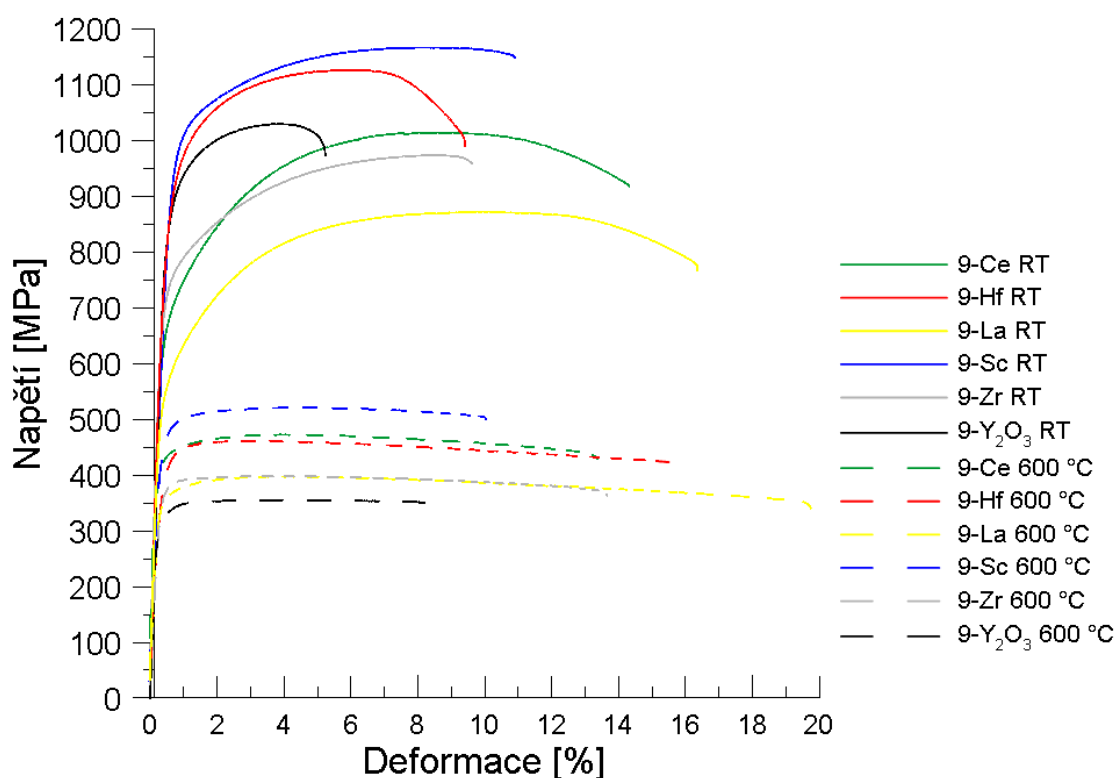
Po přidání oxidické disperze došlo u všech připravených ocelí k nárůstu jejich tvrdosti. Jedinou výjimku tvořil vzorek 17-Zr, jehož tvrdost byla prakticky totožná s tvrdostí oceli bez přídavku oxidických částic. Nejvyšší účinek oxidických částic na růst tvrdosti byl zjištěn u 9Cr ocelí, kde se nárůst tvrdosti pohyboval v rozmezí 86 – 175 HV5. V případě 14Cr ocelí se nárůst tvrdosti pohyboval v rozmezí 5 – 100 HV5 a nejmenší nárůst byl zjištěn u 17Cr ocelí a pohyboval se v rozmezí 0 – 80 HV5. Největší nárůst tvrdosti byl pozorován u ocelí zpevněných oxidy Sc - v rozmezí 34 – 175 HV5. Naopak nejmenší nárůst tvrdosti vykazoval materiál dopovaný Zr, který dosahoval hodnot v rozmezí 0 – 86 HV5.

## 7.2.2. Výsledky tahových zkoušek ocelí s 9 hm. % chrómu

Záznamy tahových zkoušek pro oceli obsahující 9 hm. % chrómu jsou uvedeny na Obr. 35 a určené hodnoty meze kluzu, meze pevnosti a tažnosti pro zkoušku za pokojové teploty a při 600 °C jsou uvedeny v Tab. 12. Tahové zkoušky ocelí s 9 hm. % chrómu ukázaly, že u všech vzorků došlo ke zpevnění v důsledku přítomnosti oxidických částic. Nejvyšší zpevnění vykazovaly oceli dopované hafniem a skandiem. U těchto dvou materiálů se mez kluzu pohybovala na hodnotách 876 MPa pro 9-Hf a pro 9-Sc byla hodnota meze kluzu dokonce 945 MPa. Na druhou stranu je vidět, že tyto materiály s narůstající pevností ztrácí tažnost. Nejlepších hodnot tažnosti dosáhly materiály zpevněné cérem a lanthanem. 9-Ce dosáhl tažnosti 12 % a 9-La dokonce až 14 %.

Tab. 12 Výsledky tahových zkoušek na 9Cr oceli za pokojových teplot a při 600 °C.

	Zkouška za pokojové teploty			Zkouška při 600 °C		
	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	A [%]	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	A [%]
9-Ce	671 ± 6	1014 ± 1	12 ± 2	421 ± 2	472 ± 1	12 ± 1
9-Hf	876 ± 27	1136 ± 16	8 ± 2	417 ± 11	466 ± 10	16 ± 3
9-La	555 ± 8	873 ± 8	14 ± 1	362 ± 8	402 ± 3	17 ± 1
9-Sc	945 ± 3	1165 ± 2	9 ± 2	461 ± 9	523 ± 10	8 ± 1
9-Zr	724 ± 10	966 ± 9	8 ± 1	370 ± 1	399 ± 1	10 ± 2
9-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	869	1029	4,8	294	329	8,5
9-OxFree	415	613	9,1	173	212	23



Obr. 35 Záznam vybraných tahových zkoušek na oceli s 9 hm. % chrómu za pokojových teplot a při 600 °C.

Stejně jako u tahové zkoušky za pokojové teploty, i za teploty 600 °C dosáhla ocel 9-Sc nejvyšších hodnot meze kluzu (461 MPa) a meze pevnosti (523 MPa). Ze záznamu tahových zkoušek je možné vidět, že zbývající čtyři oceli vytvořily dvojice s prakticky totožnými hodnotami pevnostních vlastností. První dvojici tvoří oceli 9-Ce a 9-Hf. Mez kluzu těchto materiálů se pohybuje kolem hodnoty 420 MPa a mez pevnosti je

cca 470 MPa. Můžeme ovšem pozorovat výraznější rozdíl v tažnosti těchto dvou ocelí. Zatímco u mírně pevnější oceli 9-Ce je tažnost 12 %, tak méně pevná ocel 9-Hf dosahuje tažnosti 16 %. Druhou dvojici tvoří oceli 9-La a 9-Zr. Mez kluzu těchto ocelí se pohybovala na hodnotě 370 MPa a mez pevnosti byla na hodnotě 400 MPa. Také zde se projevilo, že pevnější ocel – 9-Zr dosahoval nižší tažnosti ( $A = 10 \%$ ) oproti méně pevné oceli 9-La, pro kterou byla zjištěna nejvyšší tažnost ze všech testovaných materiálů této skupiny –  $A = 17 \%$ .

### 7.2.3. Výsledky analýzy mikrostruktury ocelí s 9 hm. % chrómu

Jak bylo uvedeno výše, byla provedena důkladná mikrostrukturní analýza všech 9Cr ocelí. Z výsledků tahových zkoušek bylo zjištěno, že 9Cr oceli vykazovaly nejefektivnější působení většiny prvků na zpevnění ve srovnání s ODS ocelí zpevněnou oxidem yttritým.

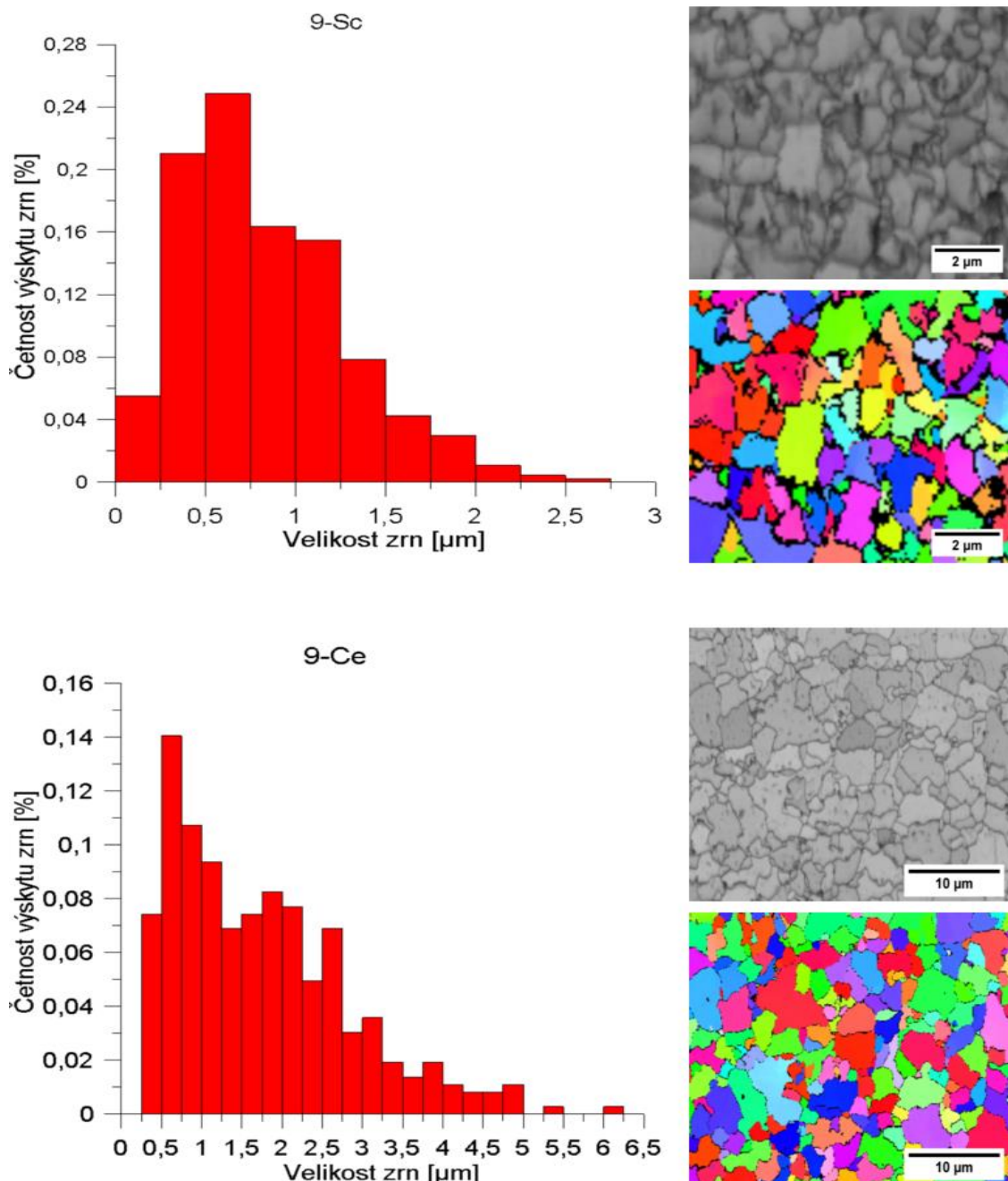
Tab. 13 Přehled výsledků vyhodnocení mikrostruktury ocelí obsahujících 9 hm. % chrómu.

	d	R / největší zrno	$d_p$	Počet částic na $m^3 / f$	$\lambda$
	[nm]	[nm]	[nm]		[nm]
9-Ce	1742	4639 / <b>6200</b> *	12,5	$4 \times 10^{21} / 0,0021$	74,9
9-Hf	671	2900 / <b>2820</b> *	8,3	$7,1 \times 10^{21} / 0,0019$	60,1
9-La	1525	4438/ <b>4350</b> *	12,7	$3,9 \times 10^{21} / 0,0019$	77,2
9-Sc	834	2826 / <b>2520</b> *	4,5	$2,2 \times 10^{22} / 0,0011$	64,2
9-Zr	1657	4487/ <b>6130</b> *	5,1	$1,1 \times 10^{22} / 0,0007$	81,3

\* tlustým textem je označena hodnota největšího pozorovaného zrna metodou EBSD.

Přehled výsledků analýz TEM mikrofotografií je uveden v Tab. 13. Zrnová struktura ocelí byla pozorována pomocí metody EBSD. Výsledky tohoto měření ukázaly rozdílný vliv oxidické disperze na velikost zrna oceli. Oceli lze rozdělit do dvou skupin; jemnozrnné (9-Hf a 9-Sc) a hrubozrnné (9-Ce, 9-La a 9-Zr). Distribuce velikostí zrn a mikrostruktura reprezentantů těchto dvou skupin (9-Sc a 9-Ce) je uvedena na Obr. 40. Ocel 9-Sc měla průměrnou velikost zrna kolem 834 nm. Téměř 60 % zrn oceli 9-Sc mělo velikost nižší než je průměrná velikost zrna. Pro porovnání je na Obr. 36 vlevo dole uveden i histogram pro materiál 9-Ce, který byl vybrán jako zástupce hrubozrnných materiálů. Průměrná velikost zrna se zde pohybovala na hodnotě 1742 nm. V materiálu

9-Ce se vyskytují zrna mnoha velikostí od 500 nm až po 6200 nm, kdežto u materiálu 9-Sc byly pozorovány zrna v rozmezí 100 – 2500 nm. Srovnání všech histogramů velikosti zrn a EBSD analýzy jsou uvedeny v příloze Obr. 56. a Obr. 57. Přehled průměrných velikostí zrn zjištěných u studovaných ocelí je uveden v Tab. 13.



Obr. 36 Histogramy rozložení velikosti zrn (vlevo nahoře – 9-Sc, vlevo dole 9-Ce) a fotografie mikrostruktury společně s EBSD analýzou pro oceli 9-Sc a 9-Ce.

Z pozorování TEM snímků a EBSD analýzou bylo zjištěno dostatečné množství informací, které mohly být dále využity pro teoretické výpočty. Byly vypočteny hodnoty maximální velikosti zrna a jednotlivé příspěvky zpevnění, ze kterých byla následně

určena teoretická mez kluzu. Hodnoty maximální velikosti zrn, které jsou vypočteny podle Zener-Smithovy rovnice (6) jsou uvedeny v Tab. 13. Získané výsledky jsou v dobrém souladu s pozorováním: v oceli 9-Sc bylo pozorováno zrno s maximální velikostí 2520 nm a podle výpočtu by maximální velikost zrna měla být 2826 nm. Velmi podobný výsledek byl získán i u oceli 9-Hf, kde byla vypočtena maximální velikost zrna 2900 nm, a největší pozorované zrno mělo velikost 2820 nm.

Pro výpočet teoretické meze kluzu byl použitý Hazzledineho model přímého a nepřímého zpevnění (rovnice 2). Hodnota meze kluzu matrice (255 MPa) oceli obsahující 9 hm. % chrómu byla převzata z práce [45]. Hodnota příspěvku Hallova - Petchova zpevnění byla vypočtena z průměrné velikosti zrna zjištěného metodou EBSD pomocí Hazzledineho modelu nepřímého zpevnění (rovnice 3), hodnota parametru  $k_{HP} = 210 \text{ MPa} \times \mu\text{m}^{1/2}$  a byla převzata z práce [45]. Čím jemnozrnnější struktura materiálu byla zjištěna, tím větší zpevnění bylo vypočteno. Nejmenší velikost zrna byla zjištěna u ocelí 9-Hf a 9-Sc, jejichž průměrná velikost zrna byla 671 nm a 834 nm. Zpevnění těchto dvou materiálů tak dosáhlo hodnot 256 MPa a 230 MPa. Hodnota Hallova – Petchova zpevnění se tedy u těchto dvou ocelí prakticky rovnala hodnotě meze kluzu matrice (zpevnění substitučními atomy). U zbylých tří ocelí bylo zpevnění méně výrazné z důvodu hrubší mikrostruktury. Jednotlivé příspěvky zpevnění a celková teoretická mez kluzu je uvedena v Tab. 14.

**Tab. 14** Výsledky výpočtů použitých ke stanovení teoretické meze kluzu ocelí obsahujících 9 hm. % chrómu.

	$\sigma_m$ [MPa]	$\sigma_i$ [MPa]	$\sigma_d$ [MPa]	$\sigma_y / R_{p0.2}^*$ [MPa]
9-Ce		159	307	721 / <b>671 ± 6</b>
9-Hf		256	465	976 / <b>876 ± 27</b>
9-La	255	170	297	722 / <b>555 ± 8</b>
9-Sc		230	606	1091 / <b>945 ± 3</b>
9-Zr		163	457	874 / <b>724 ± 10</b>

\* tučně označená hodnota  $R_{p0.2}$  je experimentální hodnota meze kluzu

Hodnota disperzního zpevnění byla vypočtena podle rovnice (4) z průměrné velikosti oxidických částic a jejich objemového podílu. Hodnoty jsou uvedeny v Tab. 13. Nejvyšší hodnoty disperzního zpevnění dosáhla ocel 9-Sc. V této oceli byly také zjištěny



nejjemnější oxidické částice. Průměrná velikost částic se zde pohybovala na hodnotě 4,5 nm. Objemový podíl částic byl vypočítán podle rovnice (9) [47]:

$$f_v = \frac{n \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_p^3}{S \times D} \quad (9)$$

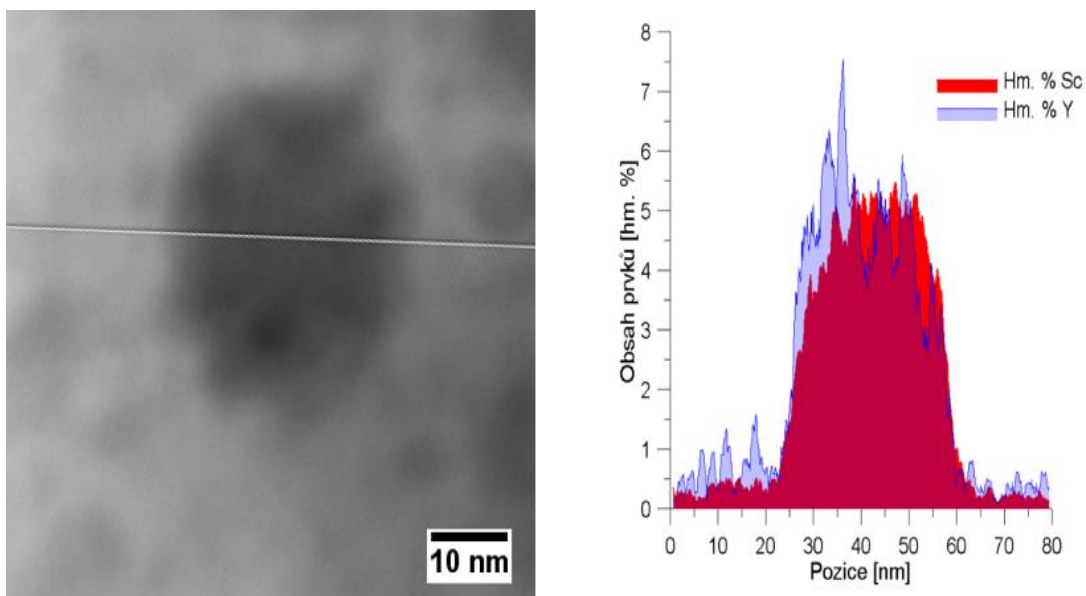
kde  $n$  je počet částic,  $r_p$  [nm] poloměr částic,  $S$  [nm<sup>2</sup>] je plocha na které jsou částice pozorovány a  $D$  [nm] je tloušťka pozorované plochy.

Hodnota objemového podílu částic v oceli 9-Sc byl pouze 0,0011, ale i přes takto nízkou hodnotu byl příspěvek disperzního zpevnění určen na 606 MPa. Bylo vypočteno, že na objemu 1 m<sup>3</sup> se v tomto materiálu vyskytuje  $2,2 \times 10^{22}$  částic a průměrná vzdálenost mezi částicemi je 64,2 nm. Průměrná vzdálenost částic byla vypočtena podle rovnice (10) [45, 58]:

$$\lambda = 2 \times \sqrt{\frac{d_p}{3}} \left[ \left( \frac{\pi}{4f} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right] [nm] \quad (10)$$

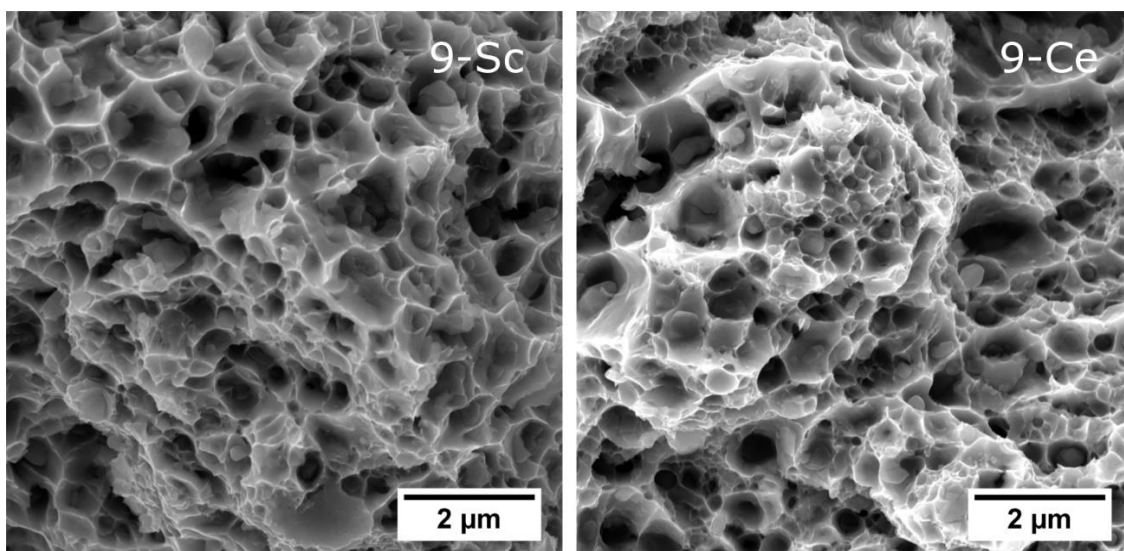
kde  $d_p$  [nm] je průměr částic a  $f$  [-] je objemový podíl částic.

Na Obr. 37 je uvedena fotografie jedné oxidické částice v oceli 9-Sc pořízené pomocí TEM. Velikost fotografie je zhruba 35 nm a z přiloženého chemického složení na přílmce je možné určit, že se tato částice skládá zejména ze skandia a yttria.



**Obr. 37** Detail částice v oceli 9-Sc (vlevo) a průběh chemického složení částice na přímce (vpravo).

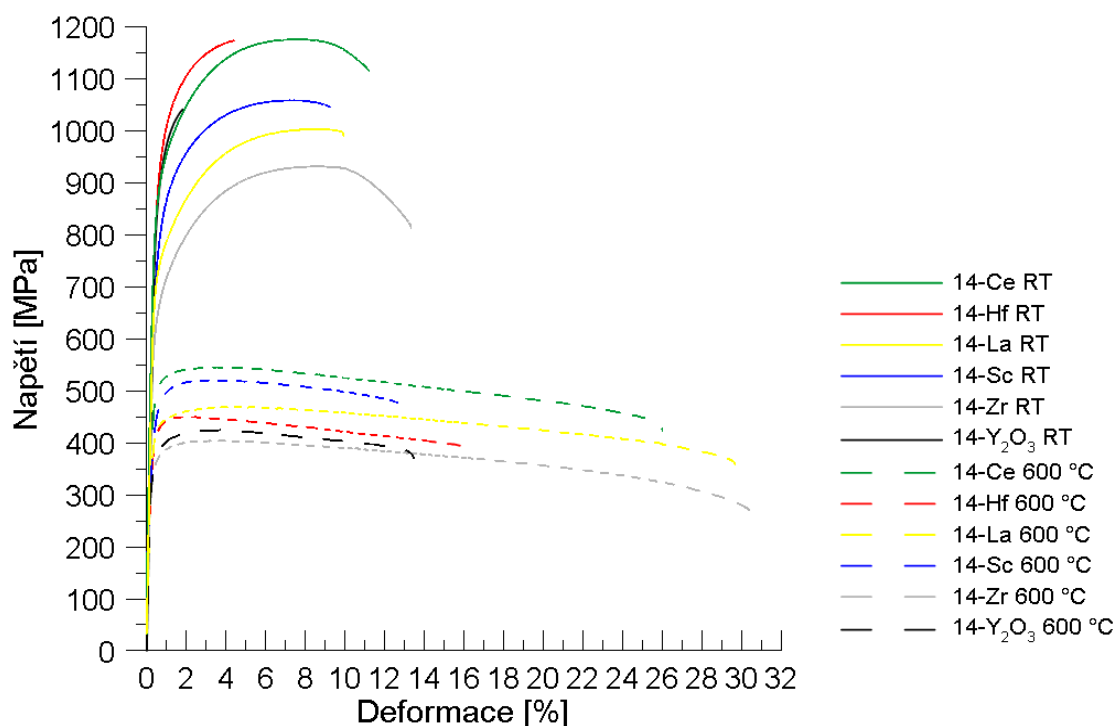
Analýza lomových ploch tahových těles neukázala žádné výraznější změny při použití různých komplexních oxidů. Jediný rozdíl, který byl pozorován, byl ve velikosti důlků, které svojí velikostí odpovídají průměrné velikosti zrna. Pro srovnání jsou na Obr. 38 ukázány fotografie lomových ploch ocelí 9-Sc (Obr. 38 vlevo) 9-Ce (Obr. 38 vpravo). Kompletní srovnání všech lomových ploch je potom uvedeno na Obr. 59 v příloze.



**Obr. 38** Lomová plocha oceli 9-Sc (vlevo) a 9-Ce (vpravo) pořízená na tahových tělesech testovaných za pokojové teploty.

#### 7.2.4. Výsledky tahových zkoušek ocelí se 14 hm. % chrómu

Záznamy tahových zkoušek 14Cr ocelí provedených za pokojové teploty a při 600 °C jsou uvedeny na Obr. 39 a kompletní výsledky tahových zkoušek jsou uvedeny v Tab. 15. Nejvyššího zpevnění dosáhly oceli, zpevněné oxidy na bázi hafnia a céru. V případě oceli obsahující hafnium byla naměřena mez kluzu 924 MPa a mez pevnosti byla 1113 MPa. U materiálu, který byl zpevněn oxidy céru byla mez pevnosti nepatrně vyšší – 1158 MPa, ale na druhou stranu byla dosažena nižší mez kluzu – 848 MPa. Nejmenší zpevnění pak vykazovala ocel zpevněná oxidy zirkonia: mez kluzu byla 642 MPa a mez pevnosti 941 MPa. Tažnost většiny materiálů byla minimálně 8 %. Pouze u materiálu, který byl zpevněn oxidy hafnia byla průměrná tažnost pouze 2 %. Tato hodnot je však zkreslena případnými defekty obsaženými už ve zkušebním tělese, jelikož u této oceli docházelo k praskání ztuhlého materiálu již během drátkového řezání tahových těles. To je také důvodem relativně velkých odchylek v naměřených hodnotách. Nejvyšší tažnost ( $A=13\%$ ) dosáhla ocel zpevněná oxidy zirkonu, který také vykazovala nejnižší hodnotu zpevnění.



Obr. 39 Záznam vybraných tahových zkoušek na oceli se 14 hm. % chrómu za pokojových teplot a při 600 °C.

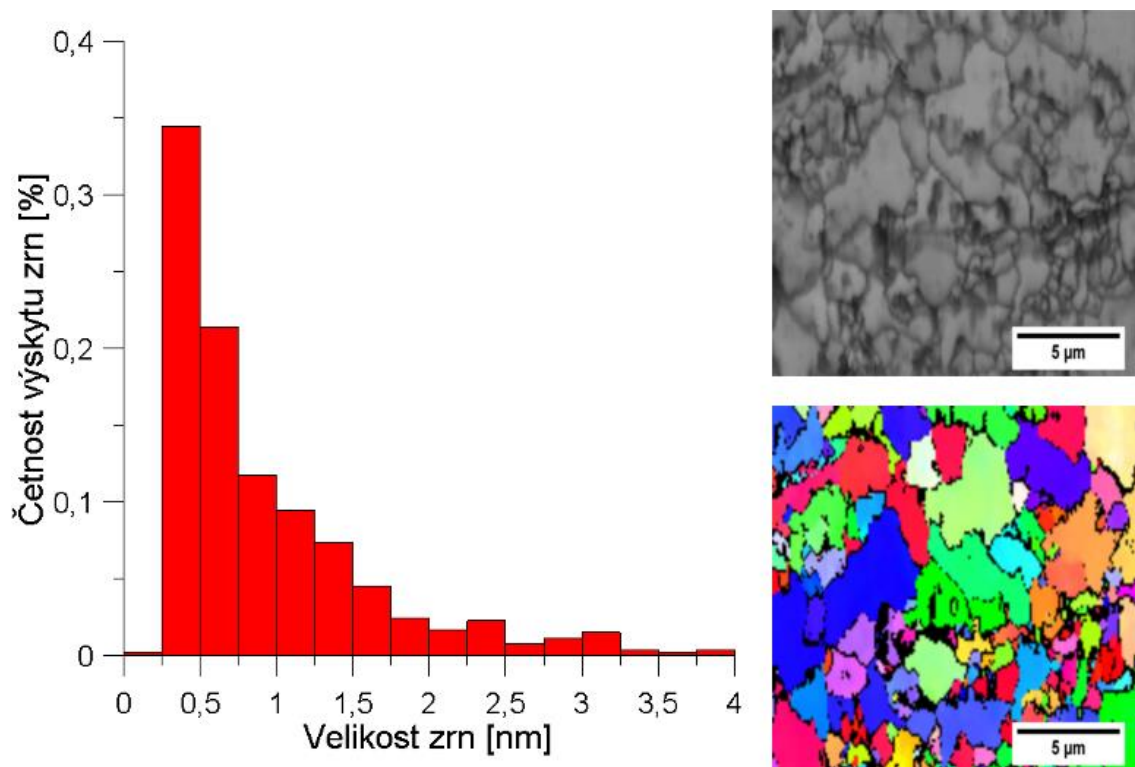
Nejvyšší hodnotu zpevnění za teploty 600 °C vykazovala ocel zpevněná oxidy céru, stejně jako za pokojových teplot. Hodnota meze kluzu materiálu 14-Ce byla 487 MPa, zatím co druhý nejlepší materiál (14-Sc) měl mez kluzu pouze 437 MPa. Ocel zpevněná oxidy céru vykazovala vedle pevnosti také vysokou tažnost: za pokojové teploty byla tažnost tohoto materiálu 8 %, ale při zkouškách za zvýšené teploty vzrostla tažnost na 22 %. Podobně vysokou tažnost vykazaly i oceli 14-La (A=29 %) a 14-Zr (A=25 %), ale tyto oceli vykazaly horší pevnostní charakteristiky.

**Tab. 15 Výsledky tahových zkoušek ocelí se 14 hm. % chrómu za pokojových teplot a při 600 °C.**

	Zkouška za pokojové teploty			Zkouška při 600 °C		
	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	A [%]	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	A [%]
14-Ce	848 ± 6	1158 ± 13	8 ± 2	487 ± 10	540 ± 5	22 ± 3
14-Hf	924 ± 16	1113 ± 60	2 ± 1	392 ± 7	436 ± 9	13 ± 8
14-La	766 ± 56	1002 ± 7	11 ± 2	417 ± 2	473 ± 2	29 ± 3
14-Sc	776 ± 8	1059 ± 10	8 ± 1	437 ± 14	515 ± 4	13 ± 1
14-Zr	642 ± 16	941 ± 11	13 ± 12	365 ± 10	413 ± 6	25 ± 4
14-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	890	1041	1,3	353	425	13,3
14-OxFree	770	970	12,5	314	361	19,1

### 7.2.5. Výsledky analýzy mikrostruktury ocelí se 14 hm. % chrómu

Pro oceli se 14 hm. % chrómu byly provedeny důkladné analýzy mikrostruktury pouze pro materiál zpevněný oxidy Y-Sc-O, které dosáhly nejlepších výsledků mechanických testů. Na Obr. 40 jsou uvedeny fotografie mikrostruktury a z nich vyhodnocená distribuce velikosti zrn oceli 14-Sc. Průměrná velikost zrna této oceli byla 910 nm. Při pohledu na histogram vlevo je vidět, že více než 55 % všech zanalyzovaných zrn mělo menší velikost, než je naměřená průměrná velikost. Nejvíce zastoupená velikost zrn byla v rozmezí 250 – 500 nm. V tomto rozmezí se pohybovalo téměř 35 % všech měřených zrn. Souhrn všech výsledků je pak uveden v Tab. 16. Histogramy velikosti zrn a EBSD analýzy všech ocelí se 14 hm. % chrómu jsou uvedeny v příloze na Obr. 60 a Obr. 61.



Obr. 40 Histogram rozložení velikosti zrn (vlevo) a fotografie mikrostruktury (vpravo nahoře) společně s EBSD analýzou (vpravo dole) oceli 14-Sc.

Tab. 16 Přehled výsledků vyhodnocení mikrostruktury oceli 14-Sc.

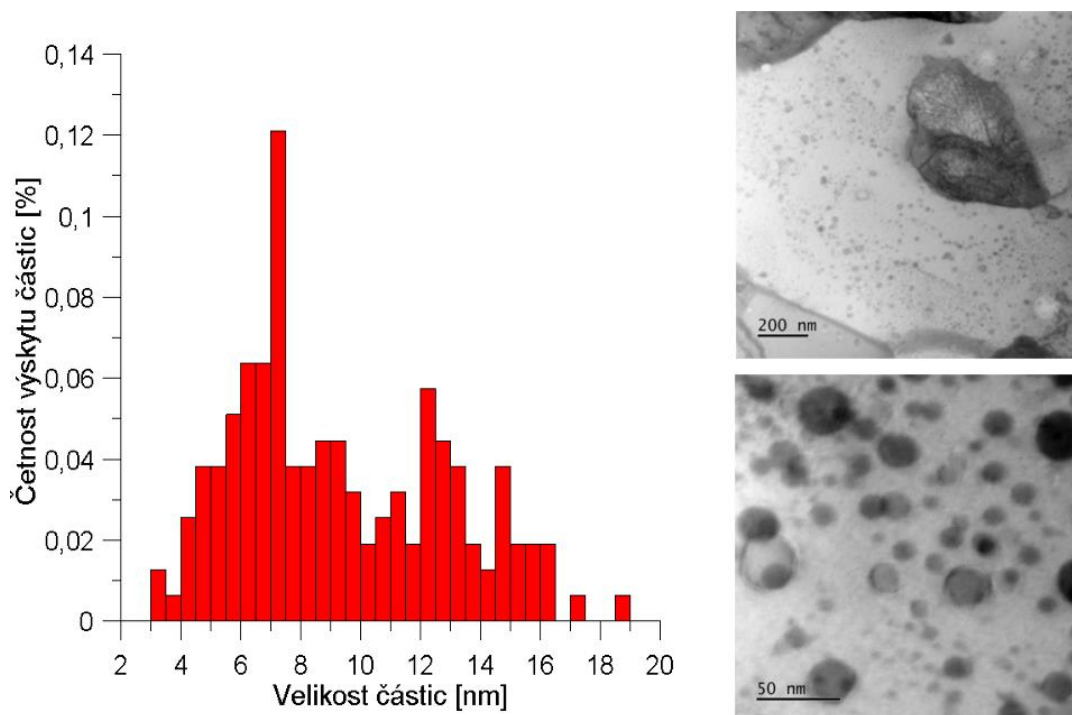
	d	R / největší zrna	d <sub>p</sub>	Počet částic na m <sup>3</sup> / f	λ
	[nm]	[nm]	[nm]		[nm]
14-Sc	910	4192 / <b>5060 *</b>	9,4	5,8 × 10 <sup>21</sup> / 0,0015	78,8

\* tlustým textem je označeno hodnota největšího pozorovaného zrna metodou EBSD.

Průměrná velikost oxidických částic v oceli 14-Sc byla 9,4 nm. Jak je vidět na histogramu na Obr. 41 vlevo, více než 50 % všech naměřených částic bylo menších než průměrná velikost, přičemž největší pozorovaná částice měla velikost 26 nm (na histogramu není zakreslena z důvodu přehlednosti). Největší zastoupení měly částice o velikosti 7-7,5 nm. Detailní pohled na jemné oxidické částice je uveden na Obr. 41 vpravo dole.

Fotografie pořízené pomocí TEM ukázaly hustou oxidickou disperzi, která však nebyla zcela homogenní (viz Obr. 41 vpravo nahoře). Byly nalezeny oblasti, ve kterých bylo možné pozorovat pouze několik málo částic, a naopak oblasti s vysokou hustotou

oxidických částic. Hustota výskytu oxidických částic této oceli byla určena jako  $5,8 \times 10^{21}$  částic na  $1 \text{ m}^3$  a tomu odpovídala průměrná vzdálenost mezi částicemi 78,8 nm.



**Obr. 41** Histogram naměřených velikostí částic vzorku 14-Sc (vlevo). Disperze jemných oxidických částic v materiálu 14-Sc (vpravo nahoře) a detail částic (vpravo dole).

Chemická analýza oxidických částic byla velmi složitá s ohledem na velikost částic. Z toho důvodu bylo použito mapování, aby bylo možné zachytit alespoň oblasti se zvýšeným obsahem skandia, yttria a kyslíku. Na Obr. 42 vpravo nahoře jsou vidět částice, které na fotografii z TEM tvoří kruh a jsou tvořeny především skandiem a částečně i yttriem (Obr. 42 vlevo dole). Chemické mapování kyslíku bylo velmi obtížné a výsledek ukázal rovnoměrné rozložení kyslíku v celé pozorované oblasti (Obr. 42 vpravo dole). Mírné zvýšení obsahu skandia i yttria bylo zaznamenáno i v oblasti levého spodního rohu fotografie, kde se vyskytovaly další jemné oxidické částice.

Z hodnot, které byly získány analýzou fotografií z TEM, bylo možné vypočítat hodnoty teoretické meze kluzu. Pro výpočet byl použit Hazzledineho model popisovaný v teoretické části a pro výpočet přímého zpevnění byla použita rovnice (5). Mez kluzu feritické matrice byla převzata z prací [40, 44]. Příspěvek Hallova-Petchova zpevnění byl vypočten z naměřené průměrné velikosti zrna a příspěvek disperzního zpevnění byl vypočten pomocí analýzy TEM fotografií a z nich zjištěné průměrné velikosti částic

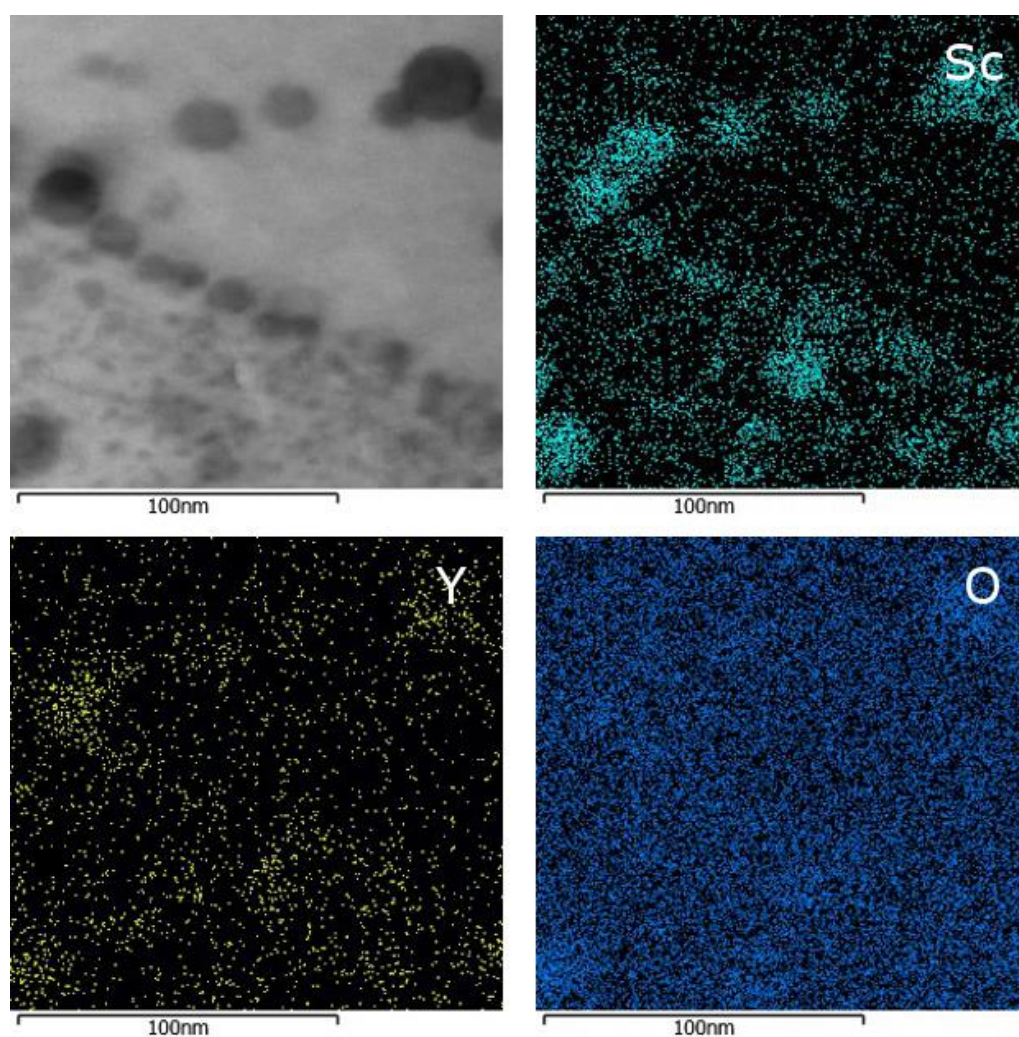


a jejich objemového podílu. Takto byla vypočtena mez kluzu 834 MPa což je v souladu s experimentálně zjištěnou hodnotou. Příspěvky od jednotlivých složek zpevnění jsou uvedeny v Tab. 17.

**Tab. 17** Výsledky výpočtů použitých ke stanovení teoretické meze kluzu materiálu 14-Sc.

	$\sigma_m$	$\sigma_i$	$\sigma_d$	$\sigma_y / R_{p0.2}$
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
14-Sc	400	287	147	834 / 776 ± 8

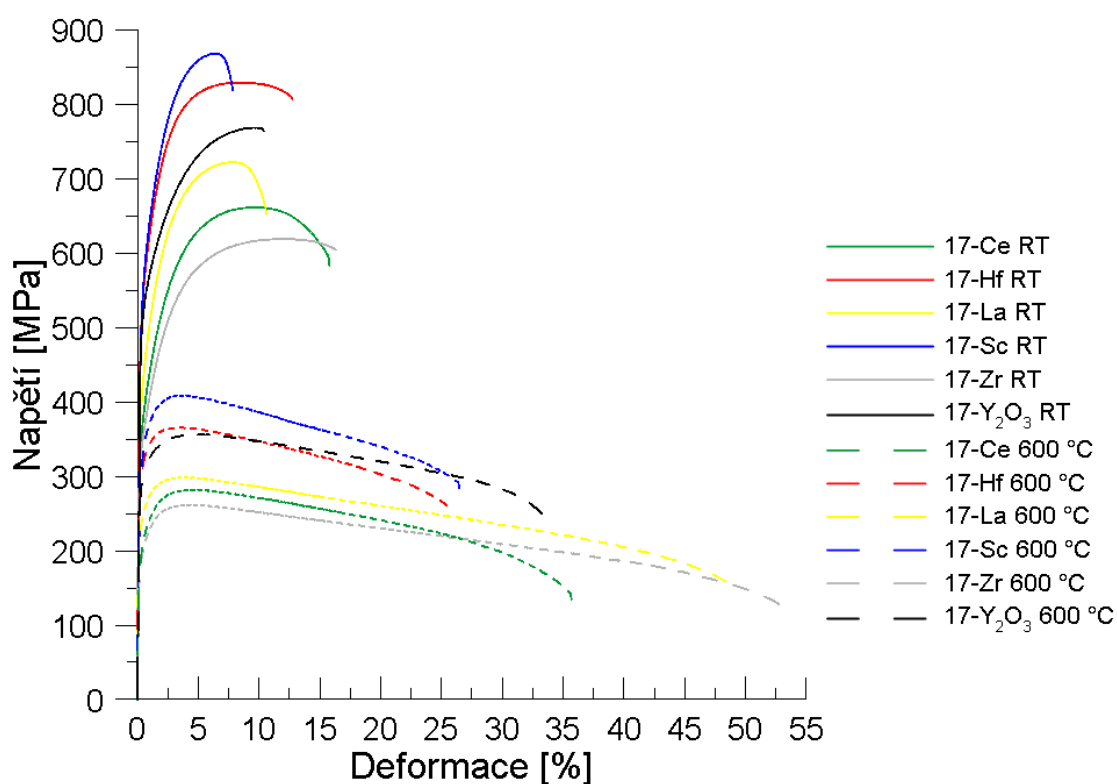
\* tučně označená hodnota  $R_{p0.2}$  je experimentální hodnota meze kluzu



**Obr. 42** Mapy chemického složení pro materiál 14-Sc. Skandium – vpravo nahoře, yttrium – vlevo dole a kyslík – vpravo dole.

### 7.2.6. Výsledky tahových zkoušek ocelí se 17 hm. % chrómu

Záznamy tahových zkoušek ocelí obsahujících 17 hm. % chrómu jsou uvedeny na Obr. 43 a kompletní výsledky těchto zkoušek jsou shrnuty v Tab. 18. Nejvyšší pevnosti dosáhla, stejně jako v případě oceli 9Cr, ocel zpevněná oxidy skandia – 17-Sc. U této oceli byla zjištěna mez kluzu a mez pevnosti 560 MPa a 885 MPa. Druhým nejpevnějším materiálem byla ocel zpevněná oxidy hafnia s hodnotami meze kluzu a meze pevnosti 546 MPa a 840 MPa. Nejnižší pevnostní charakteristiky byly zaznamenány u oceli zpevněné oxidy zirkonia: mez kluzu 328 MPa a mez pevnosti 616 MPa.



Obr. 43 Záznam vybraných tahových zkoušek na oceli se 17 hm. % chrómu za pokojových teplot a při 600 °C.

Tažnost ocelí obsahujících 17 hm. % chrómu opět korespondovala s naměřenými pevnostními charakteristikami. Nejmenší hodnotu tažnosti vykazoval materiál 17-Sc, kde bylo dosaženo tažnosti  $A = 9\%$ . Nejlepší tažnosti dosáhla naopak ocel s nejhorsími pevnostními charakteristikami 17-Zr. U této oceli byla naměřená tažnost 18 %.

V případě oceli 17-Ce (jako u jediného z celkového počtu 15 připravovaných ocelí) byl také zaznamenán velký rozptyl tahových vlastností. Pokud by byly na Obr. 43 zakresleny tahové křivky pro jednotlivé zkoušky oceli 17-Ce, tak mez kluzu za pokojové



teploty by kolísala v rozmezí 335 MPa až 400 MPa a mez pevnosti v rozmezí 600 MPa až 720 MPa. Pro zkoušky za 600 °C se pak rozptyl meze kluzu pohyboval mezi 190 MPa a 240 MPa a rozptyl meze pevnosti v rozmezí 260 MPa až 320 MPa.

Tahové zkoušky za zvýšených teplot ukázaly prakticky stejný vliv oxidické disperze na pevnostní charakteristiky, jako zkoušky provedené za pokojové teploty. Nejvyššího zpevnění dosáhla ocel 17-Sc (mez kluzu 330 MPa a mez pevnosti 409 MPa). Výrazně se však zvýšila tažnost ocelí. Ocel zpevněný oxidy zirkonia dosáhl tažnosti až 50 %. Zajímavostí je také nárůst tažnosti oceli 17-Sc u které byla tažnost za pokojových teplot nejmenší –  $A = 9 \%$ , ale při zvýšené teplotě byla naměřena tažnost 24 %, což je o 3 % více než u oceli 17-Hf.

**Tab. 18 Výsledky tahových zkoušek na oceli se 17 hm. % chrómu za pokojových teplot a při 600 °C.**

	Zkouška za pokojové teploty			Zkouška při 600 °C		
	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	A [%]	Rp0.2 [MPa]	Rm [MPa]	A [%]
17-Ce	370 ± 35	664 ± 55	15 ± 1	218 ± 27	293 ± 34	36 ± 12
17-Hf	546 ± 13	840 ± 9	11 ± 1	315 ± 12	378 ± 11	21 ± 3
17-La	417 ± 12	730 ± 5	11 ± 3	229	299	44
17-Sc	560 ± 22	885 ± 17	9 ± 3	330 ± 3	409 ± 1	24 ± 4
17-Zr	328 ± 5	616 ± 3	18 ± 2	210 ± 26	261 ± 1	50 ± 3
17-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	515	769	10,1	289	357	33,1
17-OxFree	315	593	18,6	175	233	30,3

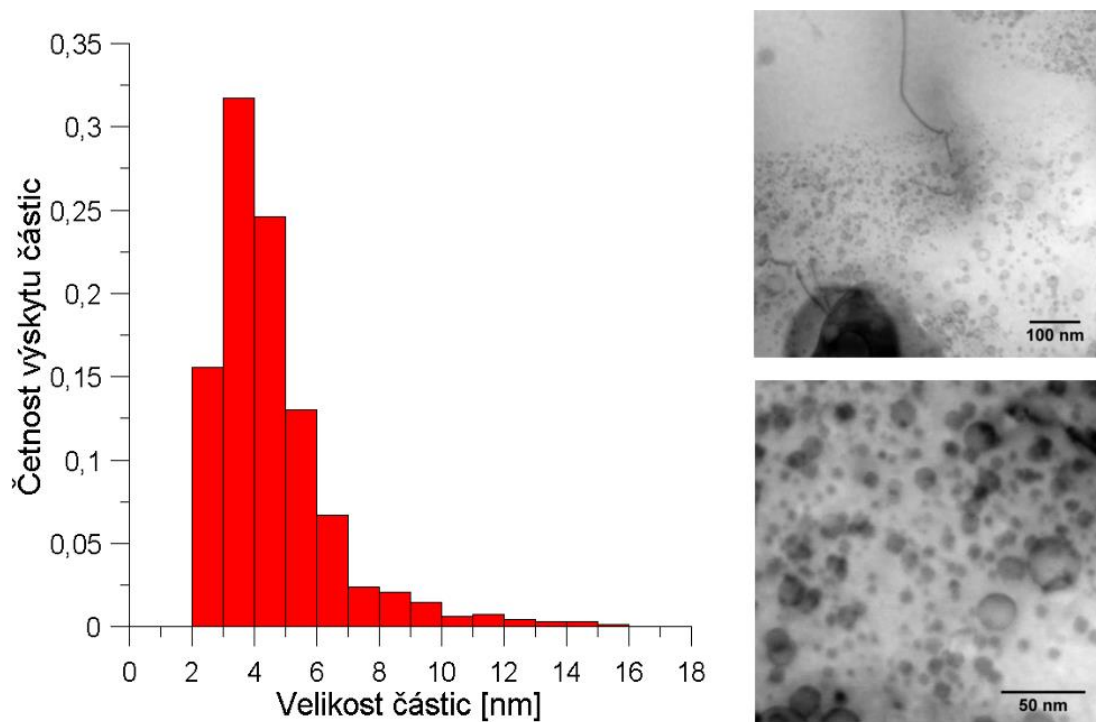
### 7.2.7. Výsledky analýzy mikrostruktury ocelí se 17 hm. % chrómu

Podrobná analýza mikrostruktury byla u 17Cr ocelí provedena opět pro ocel zpevněnou oxidy skandia, u které bylo dosaženo nejlepších výsledků mechanických testů. Výsledky analýzy mikrostruktury oceli 17-Sc jsou shrnuty v Tab. 19.

**Tab. 19 Přehled výsledků vyhodnocení mikrostruktury oceli 17-Sc.**

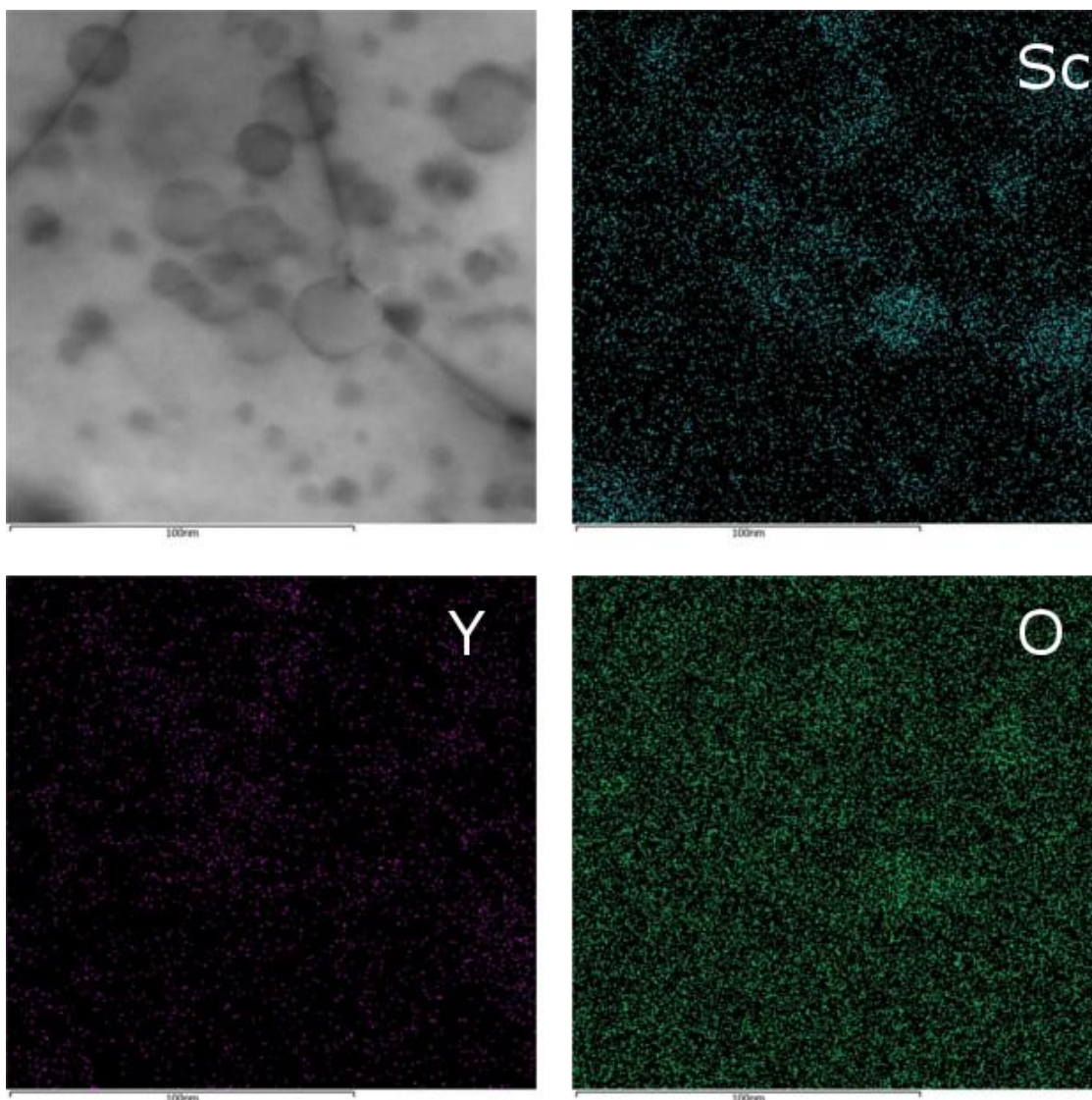
	d	R	d <sub>p</sub>	Počet částic na m <sup>3</sup> / f	λ
	[nm]	[nm]	[nm]		[nm]
17-Sc	2370	2360	4,6	2,5 × 10 <sup>22</sup> / 0,0013	58,4

Průměrná velikost zrna oceli 17-Sc byla  $2,37\ \mu\text{m}$  a průměrná velikost oxidických částic byla  $4,6\ \text{nm}$ . Na histogramu velikosti distribuce oxidických částic (Obr. 44 vlevo) je vidět, že téměř 60 % všech částic bylo menších, než byla jejich průměrná velikost. Největší zastoupení měly částice o velikosti 3 až 4 nm. Těchto částic se v materiálu vyskytovalo více než 30 %. Průměrně se v oceli vyskytovalo  $2,5 \times 10^{22}$  částic na  $1\ \text{m}^3$ . Vzdálenost mezi částicemi pak byla stanovena na  $58,4\ \text{nm}$ .



**Obr. 44** Histogram naměřených velikostí oxidických částic v oceli 17-Sc (vlevo). Disperze jemných oxidických částic v materiálu 17-Sc (vpravo nahoře) a detail částic (vpravo dole).

Na Obr. 45 vpravo nahoře je vidět rozložení skandia ve studované oceli. Je vidět, že se skandium koncentruje v oblastech, které odpovídají větším částicím na obrázku z TEM (Obr. 45 vlevo nahoře). Naopak v místech, kde jsou malé částice, tuto koncentraci nelze bezpečně prokázat. Lze však předpokládat, že jsou částice pouze natolik malé, že nelze detekovat jejich chemické složení.



**Obr. 45** Mapy chemického složení oceli 17-Sc. Skandium – vpravo nahoře, yttrium – vlevo dole a kyslík – vpravo dole.

Také pro tuto ocel byla určena teoretická mez kluzu pomocí Hazzledineho modelu (2), přímé zpevnění bylo vypočítáno pomocí rovnice (5). Vzhledem k tomu, že hodnota meze kluzu matrice nebyla v dostupné literatuře nalezena, byla její hodnota určena jako součet substitučního zpevnění jednotlivých prvků, podle vztahu (11) [47, 58, 82, 83]:

$$\sigma_{SS} = \sum 0,00689 \times k_i X_i^n \text{ [MPa]} \quad (11)$$

kde  $k_i$  je zpevňující koeficient substitučního prvku,  $X_i$  je obsah substitučního prvku v at. %,  $n$  je konstanta pro substituční zpevnění tuhého roztoku a 0,00689 je konstanta pro přepočet jednotek psi na jednotky MPa.

Takto byla stanovena mez kluzu matrice na 229 MPa. Příspěvky od Hallova-Petchova zpevnění a disperzního zpevnění pak byly vypočteny stejně jako u ocelí obsahujících 14 hm. % chrómu a byly stanoveny na 178 MPa a 223 MPa. Teoretická mez kluzu pak dosáhla hodnoty 630 MPa. Při tahové zkoušce byla mez kluzu stanovena na  $560 \pm 22$  MPa. Příspěvky od jednotlivých zpevnění studované oceli jsou uvedeny v Tab. 20.

**Tab. 20** Výsledky výpočtů použitých ke stanovení teoretické meze kluzu oceli 17-Sc.

	$\sigma_m$	$\sigma_i$	$\sigma_d$	$\sigma_y / R_{p0.2}$
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
17-Sc	229	178	223	630 / <b>560 ± 22</b>

\* tučně označená hodnota  $R_{p0.2}$  je experimentální hodnota meze kluzu

### **7.3. Korozní odolnost ODS ocelí v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi a návrh ochrany povrchu ocelí**

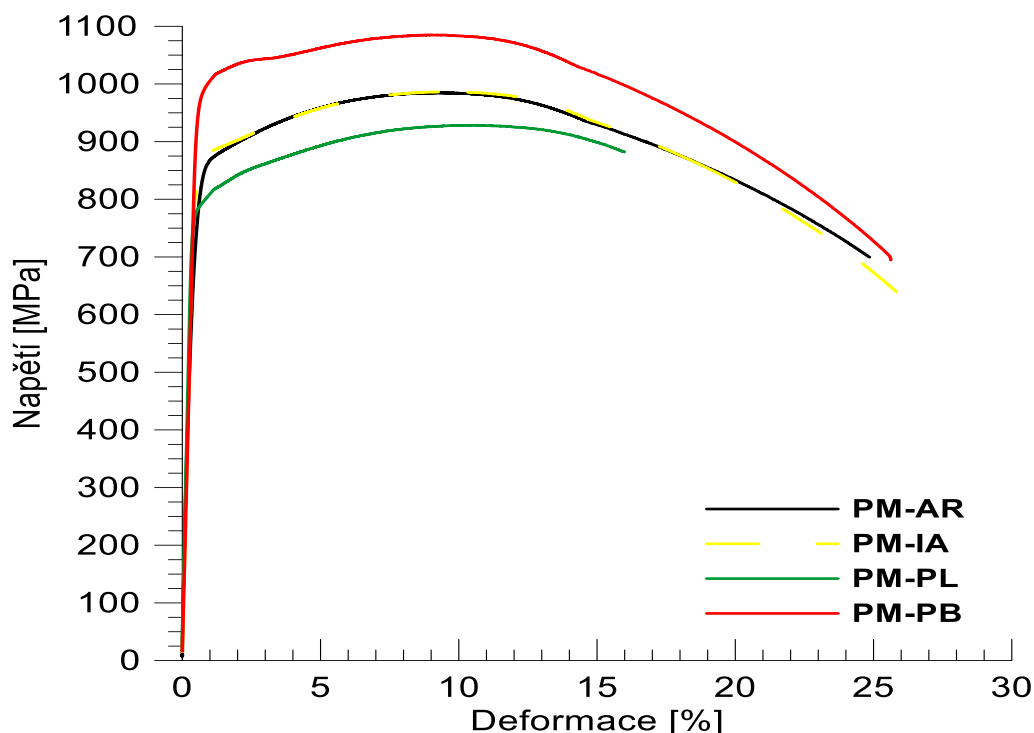
Jak bylo uvedeno v teoretické části této práce, konvenční ochrana oceli vystavené přímému působení tavenin olova a LBE je založena na růstu pasivační vrstvy oxidu chromu na povrchu oceli po jejím ponoření do taveniny. Tato vrstva však podléhá ataku taveniny a vlivem proudění taveniny dochází k jejímu postupnému ztenčování (viz teoretická část práce). Pokud je poškození pasivační vrstvy natolik rozsáhlé, že přirůstající vrstva již není schopna ochránit povrch oceli, dojde k nevratnému poškození oceli. Tato část práce je zaměřena na návrh možné ochrany oceli v prostředí tavenin olova pomocí oxidické vrstvy vytvořené na povrchu oceli před jejím ponořením do taveniny. Poslední část experimentální práce byla proto zaměřena na vytvoření ochranné oxidické vrstvy na povrchu ODS oceli a na hodnocení její korozní odolnosti v prostředí LBE. U zkoumané oceli byly testovány změny mechanických vlastností pomocí tahové zkoušky a případné zkřehnutí oceli bylo posouzeno pomocí zkoušky rázem v ohybu. Byla také charakterizována ochranná vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vytvořená na povrchu oceli, a posouzena schopnost ochranné oxidické vrstvy efektivně omezit nebo úplně zastavit korozi oceli v prostředí LBE.

#### **7.3.1. Výsledky mechanických zkoušek oceli PM2000**

Záznamy provedených tahových zkoušek a zkoušek rázem v ohybu jsou uvedeny na Obr. 46, Obr. 47 a přehledně shrnuty v Tab. 21. Z uvedených výsledků je patrné, že po provedeném dlouhodobém izotermickém žíhání na teplotě 650 °C (vzorky označené PM-IA), která je velmi blízká pracovní teplotě v tavenině olova, nedošlo ke změně tahových vlastností ve srovnání s výchozím materiálem (PM-AR). Hodnoty meze kluzu a meze pevnosti u vzorku PM-AR byly 885 MPa a 984 MPa. U vzorku PM-IA byly dosaženy hodnoty 860 MPa a 986 MPa. K výraznějším změnám došlo u materiálů PM-PL a PM-PB. Vzorek opatřený povrchovou oxidickou vrstvou (PM-PL) vykazoval o 10 % nižší pevnost a tažnost. Vzorky opatřené oxidickou vrstvou byly následně vystaveny působení taveniny LBE při teplotě 550 °C po dobu 1000 hodin. Po expozici v tavenině došlo k výraznému zpevnění oceli: mez kluzu oceli byla 980 MPa a mez pevnosti 1085 MPa.

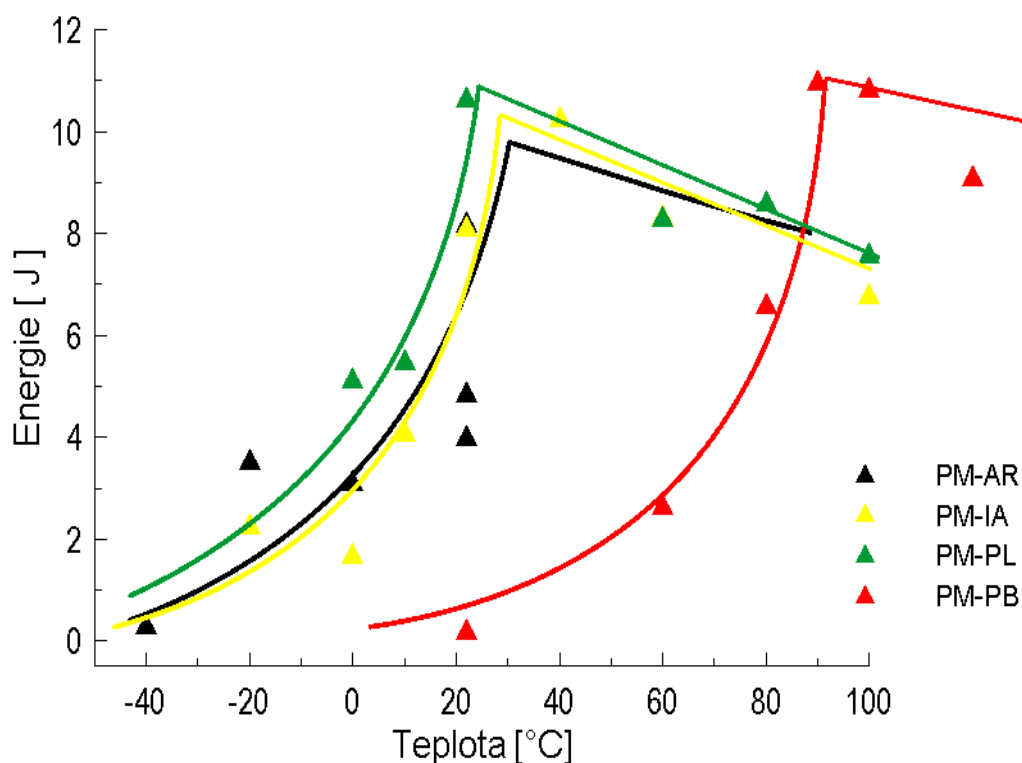
Tab. 21 Výsledky mechanických zkoušek oceli PM2000.

	Rp0,2	Rm	A	DBTT
	[MPa]	[MPa]	[%]	[°C]
<b>PM-AR</b>	855	984	25	10
<b>PM-IA</b>	860	987	26	10
<b>PM-PL</b>	780	929	16	5
<b>PM-PB</b>	980	1085	25	80



Obr. 46 Výsledky tahových zkoušek za pokojové teploty oceli PM2000 v různých stavech.

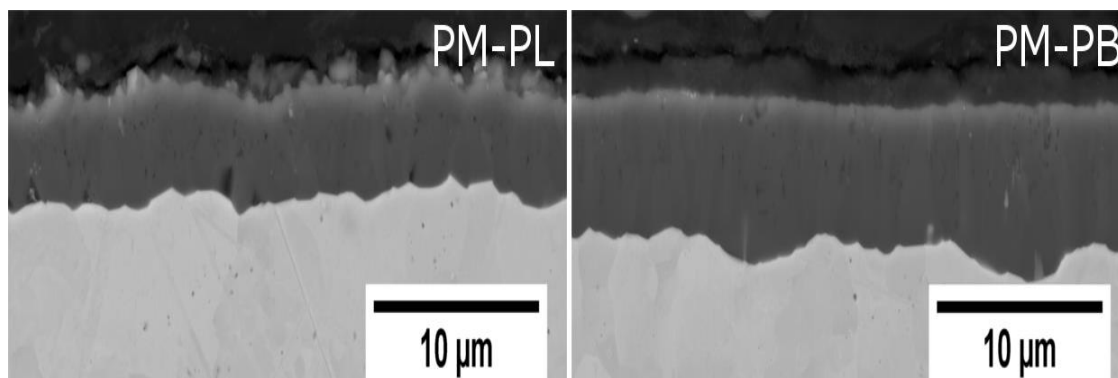
Obdobný vliv stavu testované oceli byl zaznamenán také v případě jejího lomového chování testovaného zkouškou rázem v ohybu. Ocel ve výchozím stavu (PM-AR) a ocel po dlouhodobém vysokoteplotním žíhání (PM-IA) vykazovaly totožnou závislost energie potřebnou k lomu tělesa na teplotě. Tranzitní teplota DBTT byla u obou ocelí vyhodnoceno totožně, tj 10 °C. Tranzitní křivka oceli opatřené povrchovou oxidickou vrstvou (PM-PL) byla vůči těmto dvěma posunuta o 5 °C k záporným teplotám. U oceli opatřené oxidickou vrstvou a vystavené působení taveniny olova (PM-PB) došlo k výraznému posunu tranzitní křivky o 70 °C směrem ke kladným teplotám ve srovnání s ocelí ve výchozím stavu. Tento posun tranzitní křivky je v souladu se zpevněním této oceli, pozorovaným u tahových vlastností.



Obr. 47 Výsledky zkoušek rázem v ohybu mini-Charpyho vzorků oceli PM2000 v různých stavech.

### 7.3.2. Analýza ochranné vrstvy $\text{Al}_2\text{O}_3$ na oceli PM2000

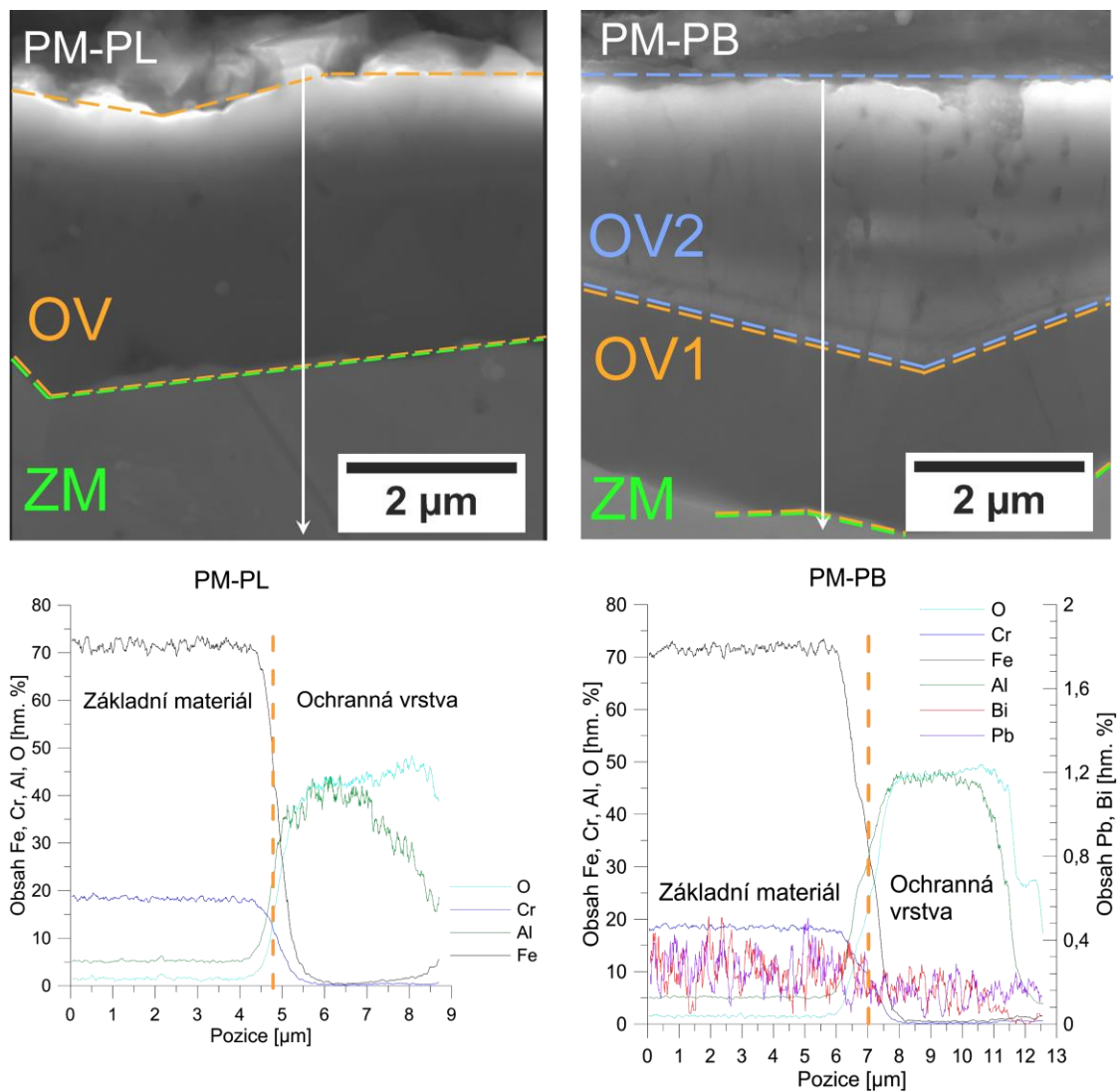
Na povrchu testované oceli (PM-PL) byla vysokoteplotním žíháním vytvořena vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o tloušťce 3 (viz Obr. 48). Vrstva byla hutná, neobsahovala porozitu, ani jiné výraznější nehomogenity. Ve vrstvě nebyly pozorovány ani praskliny a dutiny, které by mohly ohrožovat integritu, nebo ochranné vlastnosti vrstvy. Při chemické analýze povrchu oceli do hloubky trojnásobku tloušťky oxidické vrstvy nebylo zjištěno ochuzení oceli o hliník. Obsah hliníku se pohyboval stále v rozmezí 4 – 5 hm. %, tj. jeho obsah byl stejný, jako v kompozici oceli.



**Obr. 48** Tloušťka ochranné vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na povrchu oceli před PM-PL (vlevo) a po expozici v tavenině olova PM-PB (vpravo).

Celková tloušťka povrchové vrstvy po expozici v tavenině olova (PM-PB) byla 4 až 5  $\mu\text{m}$  a byla složena ze dvou vrstev: hutné vnitřní vrstvy o tloušťce 2  $\mu\text{m}$  a vnější vrstvy o tloušťce 3  $\mu\text{m}$ . Vnitřní vrstva by měla svojí tloušťkou odpovídat vrstvě vytvořené na materiálu před expozicí v LBE. Vrstva je však tenčí, což je zřejmě způsobeno růstem vnější vrstvy, která tak vnitřní vrstvu mírně ztenčuje. Vnější, tlustší vrstva pak obsahovala dutiny o velikosti kolem 1  $\mu\text{m}$ . Chemické složení obou částí vrstvy bylo totožné – viz Obr. 49. Jednalo se o oxid hlinitý, zřejmě s mírnou odchylkou stechiometrie, která byla zvýrazněna při pozorování metodou zpětně odražených elektronů. Chemická analýza taktéž prokázala kontaminaci olovem a bismutem. V ochranné vrstvě byly zjištěny cca 0,2 hm. % olova a bismutu. Obsah obou prvků se v základním materiálu zvýšil na cca 0,4 hm. %.





**Obr. 49** Srovnání oxidické vrstvy na vzorku PM-PL (vlevo nahoře) a vzorku PM-PB (vpravo nahoře). ZM – základní materiál, OV – oxidická vrstva, OV1 – vnitřní oxidická vrstva, OV2 – vnější oxidická vrstva, bílá šipka označuje pozici liniové EDS analýzy. Ve spodní části je výsledek provedené chemické analýzy.

## 8. Diskuze

### 8.1. *Příprava ODS ocelí přímým přidáním oxidů a jejich příprava vnitřní oxidací*

Mechanismus vytvoření oxidické disperze v ocelích připravených mechanickým legováním je doposud diskutovaným problémem. Obecně přijímaná představa je založena na rozmělnění oxidických částic přidaných do kompozice oceli [21, 54, 84, 85]. Bylo však také zjištěno, že v průběhu zhutňování mechanicky legovaného prášku dochází k precipitaci komplexních oxidů, obsahujících i další prvky tvořící kompozici oceli: v případě konvenčních ODS ocelí je to především titan [54, 56, 86]. Podstatná část experimentální práce shrnuté v této disertační práci byla zaměřena na ověření možnosti přípravy ODS ocelí metodou vnitřní oxidace vhodných prvků, bez přidání oxidů do kompozice připravované oceli. Byla připravena sada ocelí obsahujících 9, 14 a 17 hm. % chrómu, a to jak přímým přidáním oxidu yttritého a oxidu hlinitého, tak i vnitřní oxidací yttria a hliníku.

Mechanické testy ukázaly výrazné rozdíly mezi ocelmi připravenými přímým přidáním oxidů do kompozice oceli a ocelmi připravenými vnitřní oxidací (viz. Tab. 10). V případě ocelí zpevněných částicemi oxidu yttritého byly naměřeny vyšší hodnoty meze kluzu, meze pevnosti a tvrdosti u ocelí připravených přímým přidáním oxidu yttritého (-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) než u ocelí připravené vnitřní oxidací yttria (-Y). Opačný trend byl zaznamenán u ocelí obsahujících oxidy hliníku: vyšší hodnoty meze kluzu, meze pevnosti a tvrdosti byly zaznamenány u ocelí připravených vnitřní oxidací hliníku (-Al), než u ocelí připravených přímým přidáním oxidu hlinitého (-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). U ocelí obsahujících 14 hm. % chrómu byly dokonce zjištěny nižší hodnoty meze pevnosti, meze kluzu a tvrdosti než u oceli bez přítomnosti zpevňujících oxidických částic (-Ox Free).

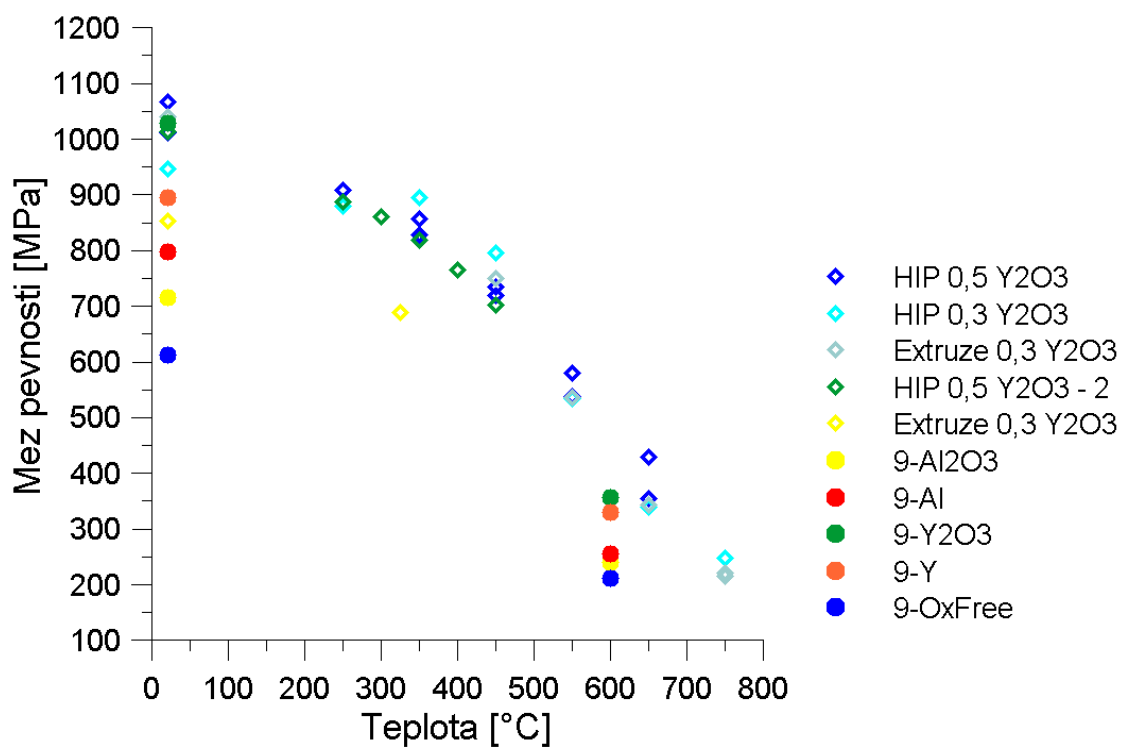
Bylo zjištěno, že velikost oxidických částic yttria je jak v případě ocelí připravených přímým přidáním oxidů, tak i ocelí připravených vnitřní oxidací yttria prakticky totožná. Naopak v mikrostruktuře ocelí připravených vnitřní oxidací hliníku byly pozorovány jemnější homogenně distribuované oxidické částice, než tomu bylo v případě ocelí připravených přímým přidáním oxidu hlinitého. Takovéto rozdílné chování je možné vysvětlit tvrdostí prvků a oxidů, které byly přidávány za účelem tvorby oxidické disperze. Tvrdost práškového materiálu po mechanickém legování se pohybovala kolem hodnoty 1000 HV. Tvrdost přidaných čistých kovových prvků (Y, Al,

Ti) je ještě nižší, nebo téměř srovnatelná s tvrdostí práškového materiálu po mechanickém legování. Z této trojice materiálů má nejvyšší tvrdost titan – 970 HV, poté yttrium – 630 HV a nejměkčím materiálem je hliník – 170 HV. Tvrdost oxidu yttritího byla srovnatelná s tvrdostí práškové slitiny po mechanickém legování – 816 HV [87]. Avšak tvrdost čistého oxidu hlinitého byla oproti práškové slitině (bázi) téměř trojnásobná – 2550 HV [88]. Vysoká tvrdost oxidu hlinitého je důvodem proč nelze tuto složku v průběhu mechanického legování zjemnit a zakomponovat do práškových částic. Lze tedy předpokládat, že velké částice pozorované ve struktuře oceli dopované oxidem hlinitým nejsou částice vzniklé v průběhu mechanického legování, ale rezidua původního oxidu hlinitého, který se nepodařilo v průběhu mechanického legování rozrušit. Velké částice oxidu hlinitého tak mohou ovlivnit mechanické vlastnosti materiálu, ve kterém se nachází. Pokud jsou částice až příliš velké, tak neplní roli překážek pro pohybující se dislokace, ale mohou působit jako koncentrátoři napětí, které materiál oslabují. Analýza mikrostruktury ocelí 9-Y a 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ukázala, že u oxidu, který nemá příliš vysokou tvrdost, nemá způsob jeho přidání vliv na velikost částic, jelikož oxidické částice v obou materiálech byly prakticky totožné. Avšak mechanické testy prokázaly lepší účinky zpevnění u materiálu 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vyšší hodnota zpevnění je pravděpodobně spojena s vyšší hustotou a rovnoměrnější rozložení komplexních oxidů vytvořených pomocí přidání oxidu yttritího.

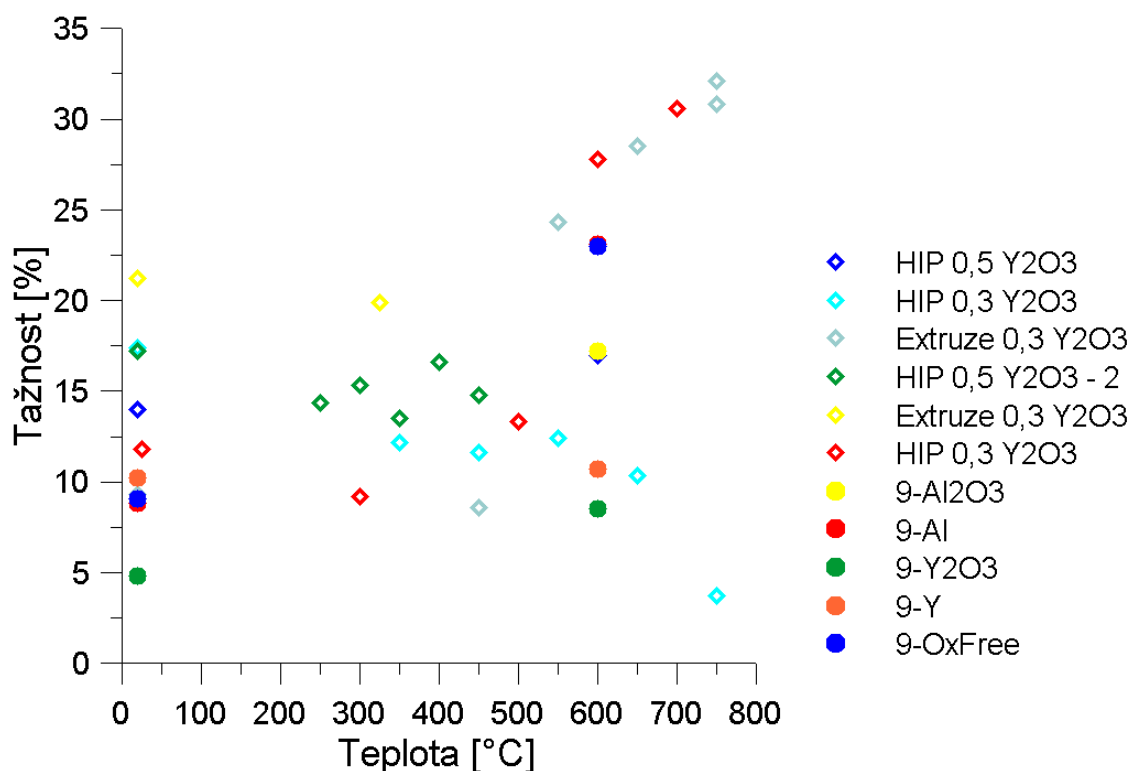
Na Obr. 50 je ukázáno srovnání meze pevnosti v závislosti na teplotě pro ODS oceli s 9 hm. % chrómu vyrobené různými metodami (hot isostatic press – HIP, extruze) s rozdílným obsahem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s ODS ocelmi vyrobenými vnitřní oxidací a přímým přidáním oxidů [89-92]. Na Obr. 50 je vidět jasný trend, do kterého spadají všechny oceli z literatury bez ohledu na množství přidaného Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo způsobu zhutňování. Do tohoto trendu plně zapadá ocel 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a v těsné blízkosti tohoto trendu je i ocel 9-Y. Oceli označované 9-Al a 9-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leží mimo uvedený trend. Oxidicky zpevněné oceli vycházející z EUROFER'97 dopované hliníkem, nebo oxidem hlinitým nedosahují v porovnání s ocelmi dopovanými Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tak velkého efektu zpevnění.

Na Obr. 51 je pak uvedena závislost tažnosti na teplotě pro ODS oceli s 9 hm. % chrómu s různým obsahem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [89-93]. Materiály netvoří žádný jednotný trend, ale některé z nich vykazují nárůst tažnosti za vyšších teplot. Tyto oceli tedy za teplot vyšších než 400 °C zlepšují schopnost odolávat deformaci (9-oxfree, 9-Al). Druhá skupina ocelí vyrobených metodou vnitřní oxidace, nebo přímým dopováním oxidy (9-Y, 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nebo 9-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nad teplotou 400 °C udržují téměř stejnou tažnost,

nebo vykazují dokonce její pokles. Tyto oceli si tedy i za vysokých teplot dokáží zachovat výrazné zpevnění.

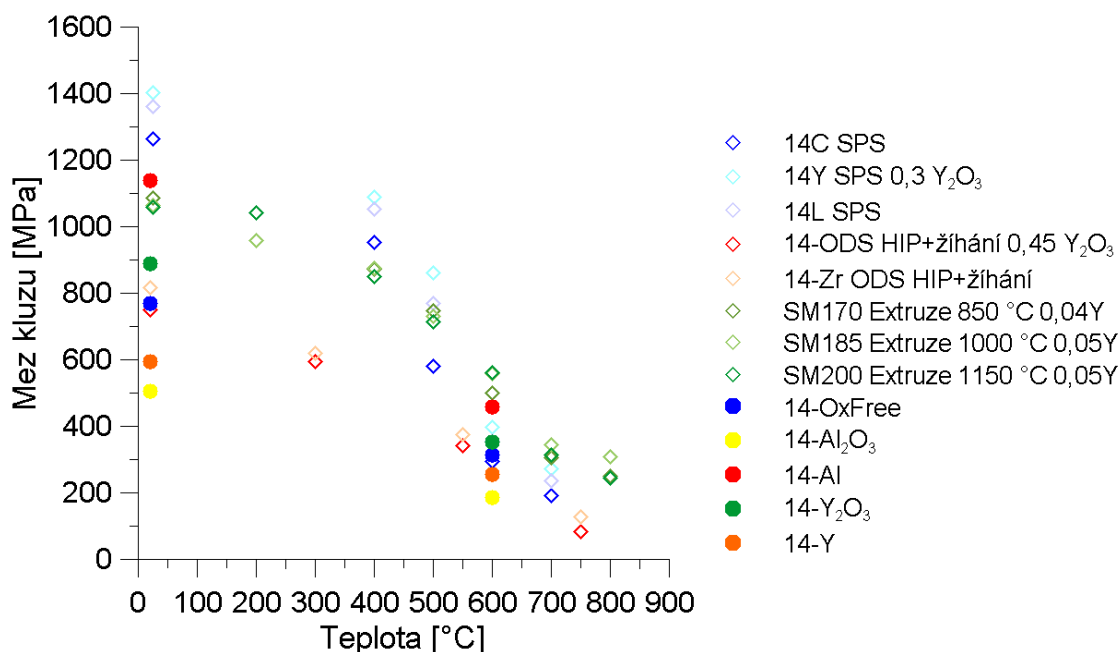


Obr. 50 Závislost meze pevnosti na teplotě pro ODS oceli s 9 hm. % chrómu vyrobené s různými metodami s rozdílným obsahem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hodnoty jsou převzaty z literatury [89-92].



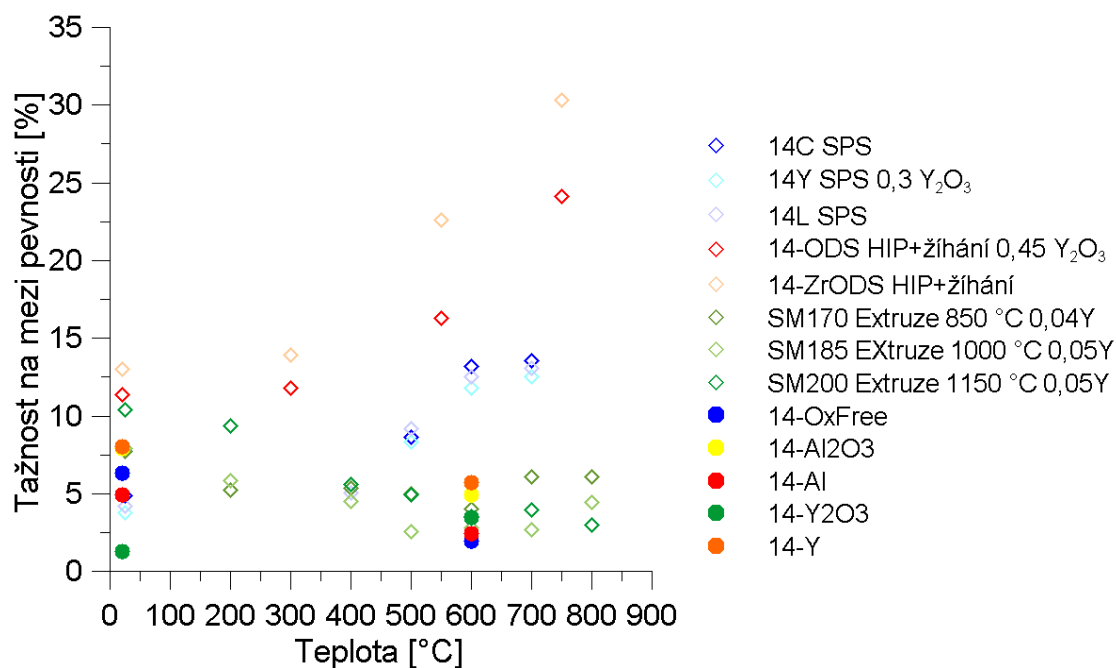
Obr. 51 Závislost tažnosti na teplotě pro ODS oceli s 9 hm. % chrómu vyrobené s různými metodami s rozdílným obsahem  $Y_2O_3$ . Hodnoty jsou převzaty z literatury [89-93].

Na Obr. 52 je uvedeno srovnání meze kluzu za různé teploty pro ODS oceli vycházející z oceli Fe-14CrWTi. Hodnota meze kluzu ocelí se liší pro oceli připravené rozdílnou metodou zhutňování, různým obsahem  $Y_2O_3$ , nebo přítomností různých oxidů (Zr, Ce, La) [44, 46, 59]. Tyto oceli z literatury byly porovnávány s ocelmi Fe-14CrWTi připravenými v rámci této práce pomocí vnitřní oxidace nebo přímým dopováním oxidy. Oceli z literatury vykazovaly mnohem větší rozptyl hodnot, než tomu bylo u ocelí s 9 hm. % chrómu zejména v závislosti na způsobu zhutňování. Nejlepších hodnot dosáhly oceli zhutněné pomocí SPS. Druhé nejlepší byly oceli zhutněné pomocí extruze za různé teploty (850 °C, 1000 °C, 1150 °C). Teplota extrudování neměla výrazný efekt na hodnotu meze kluzu. Nejhorších výsledků dosáhly oceli zhutněné pomocí HIP. Z ocelí připravených pomocí vnitřní oxidace nebo přímým dopováním oxidy bylo dosaženo nejlepší hodnoty meze kluzu materiálu 14-Al, který za pokojové teploty i zvýšené teploty odpovídal materiálům zhutněných pomocí extruze. Ocel 14- $Y_2O_3$  byla těsně nad materiálem, který byl zpevněn pomocí HIP. Materiály 14-Y a 14- $Al_2O_3$  v tomto srovnání ukázaly jako zcela nevyhovující.



**Obr. 52** Závislost meze kluzu na teplotě pro ODS oceli se 14 hm. % chrómu vyrobené s různými metodami s rozdílným obsahem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a různými oxidy (14C – oxidy céru, 14L – oxidy lantanu). Hodnoty jsou převzaty z literatury [44, 46, 59].

Na Obr. 53 je uvedena závislost tažnosti ocelí typu Fe-14CrWTi na teplotě. Na uvedeném obrázku můžeme podobně jako v případě oceli 9Cr (viz. Obr. 51), rozlišit tři různé trendy v závislosti na způsobu zhotovení materiálu. Materiály zhotovené pomocí HIP vykazovaly vysoký nárůst tažnosti s narůstající teplotou. Tyto materiály však vykazovaly také výrazně vyšší tažnost za pokojové teploty než ostatní pozorované materiály. Materiály připravené pomocí SPS v práci [44] vykazovaly také mírný růst tažnosti se vzrůstající teplotou. Pokles tažnosti, a tedy i zhoršenou odolnost oceli vůči deformaci za vysoké teploty, můžeme vidět v případě ocelí zhotovených extruzí. Materiály připravené v této práci, a to pomocí vnitřní oxidace, nebo dopováním oxidy, však vykazovaly stejné chování jako materiály zhotovené pomocí extruze. Tento rozpor s literárními údaji může souviset s rozdílnou mírou deformace prášku v průběhu SPS, tj. v rozdílném způsobu vyvození lisovací síly v průběhu slinování v této práci a v práci [44].



**Obr. 53** Závislost tažnosti na mezi pevnosti na teplotě pro ODS oceli se 14 hm. % chrómu vyrobené s různými metodami s rozdílným obsahem  $Y_2O_3$  a různými oxidy (14C – oxidy céru, 14L – oxidy lantanu). Hodnoty jsou převzaty z literatury [44, 46, 59].

Skutečnost, že u ocelí se vzrůstající teplotou tažnost nestoupá je pozitivní. Dokazuje se tak schopnost materiálu, případně zpevňujících oxidických částic obsažených ve struktuře, udržet stabilitu struktury za vyšších teplot.

Pro ocele se 17 hm. % chrómu nebylo možné vytvořit porovnávací soubory s materiály v literatuře, neboť informace o těchto materiálech v literatuře zcela chybí.

Výsledky této experimentální části byly opublikovány ve vědeckém časopise Fusion Engineering and Design v roce 2017 [94].

## 8.2. *Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy*

S jistotou bylo prokázáno, že v ODS ocelích dochází k tvorbě komplexních oxidů na bázi Y-Ti-O [54, 56]. Komplexní oxidy vykazují, na rozdíl od oxidů jednoduchých, mnohem vyšší tepelnou stabilitu, mají menší velikost a jsou v matici vyloučeny v rovnoměrnější a hustší disperzi. Nedávno byly publikovány práce, které se zabývají tvorbou komplexních oxidů na bázi hafnia, či zirkonia v ODS ocelích [47, 95]. Velké množství publikací se zabývá vznikem komplexních oxidů v ocelích s vysokým obsahem hliníku (4 – 5 hm. %) [49, 75, 76]. Hliník v těchto materiálech potlačuje tvorbu komplexních částic Y-Ti-O a vznikají hrubé částice Y-Al-O, které mají za následek degradaci mechanických vlastností ODS ocelí. Do kompozice těchto ocelí je proto přidáváno hafnium, nebo zirkonium se záměrem potlačit vznik Y-Al-O oxidů [49, 75, 76]. Experimenty v této části byly zaměřeny na vytvoření sad ODS ocelí, které by porovnaly vznik komplexních oxidů yttria a prvků ze skupin III. B a IV. B (kromě titanu). Cílem práce bylo popsat efekt působení těchto komplexních oxidů na mechanické vlastnosti ocelí a ucelit tak náhled na prvky z těchto skupin, jako na kandidátní prvky pro tvorbu komplexních oxidických částic v ODS ocelích.

Na základě těchto úvah byly připraveny oceli obsahující 9, 14 a 17 hm. % chromu zpevněné pěti novými druhy komplexních oxidů. Celkem bylo tedy studováno 15 nových typů ODS ocelí. Pro tvorbu komplexních oxidů byla na základě zkušeností a poznatků uvedených v předchozí kapitole využita jak metoda přímého přidání oxidů, tak i metoda vnitřní oxidace.

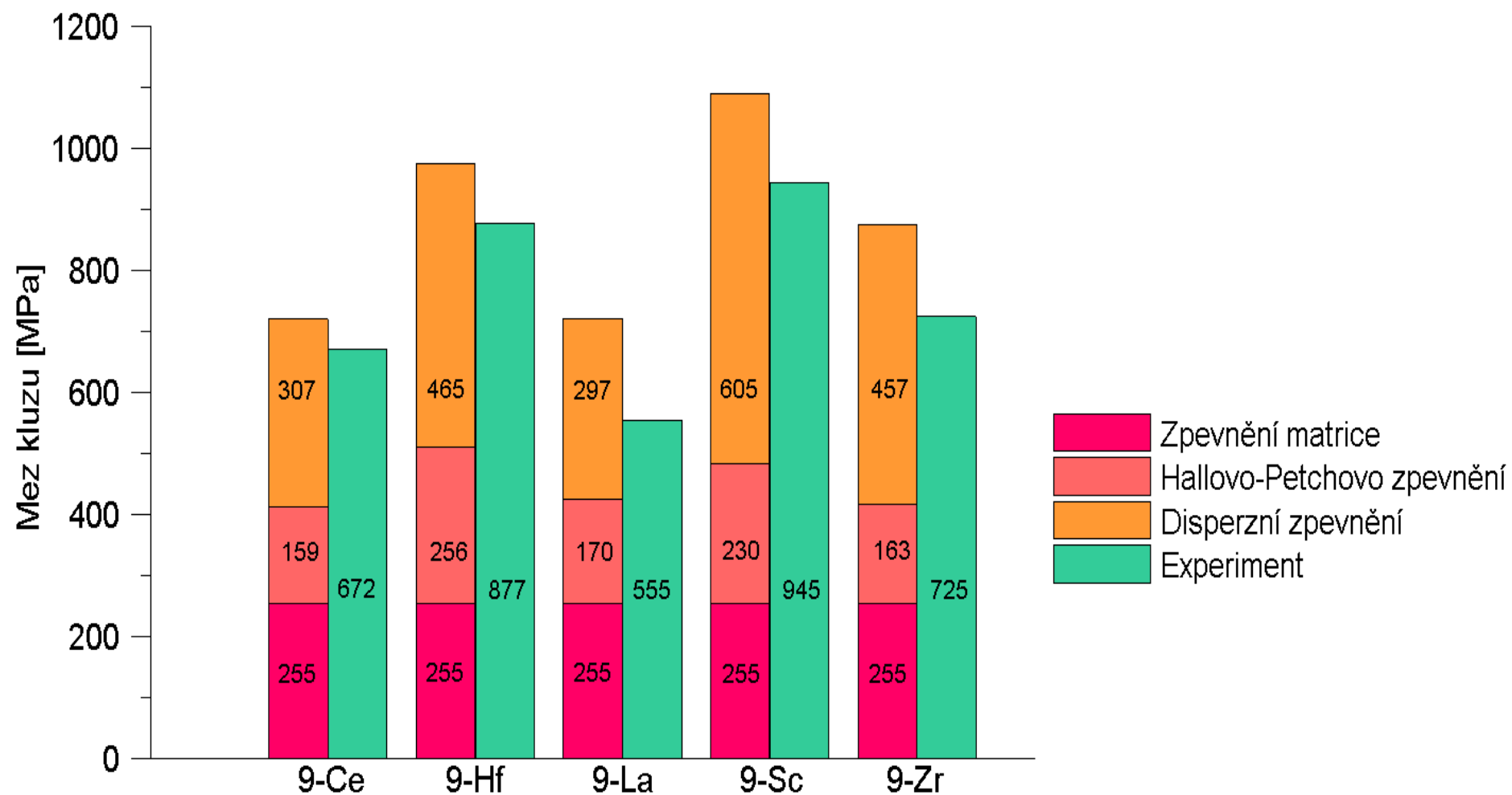
Experimentálně zjištěné hodnoty meze kluzu všech připravených ocelí byly nižší, než hodnoty určené výpočtem provedeným na základě součtu příspěvků jednotlivých mechanismů zpevnění (viz Obr. 54). Tento rozdíl byl způsoben spolupůsobením několika příčin. Především měla na konečné vlastnosti ocelí připravených pomocí práškové metalurgie vliv míra zhutnění prášku. Ani jedna z připravených ocelí nedosáhla zhutnění 100 % teoretické hustoty prášku. V ocelích se tak vyskytovalo určité množství pórů a nehomogenit, které ovlivnily jeho konečné vlastnosti (viz. Li et al. [44]). Dalším důvodem byla nedokonalá homogenita rozložení zpevňujících oxidických částic v mikrostruktuře ocelí. Teoretický výpočet meze kluzu ocelí uvažuje ideální hustotu a rozložení oxidických částic. Z fotografií mikrostruktury je zřejmé, že mikrostruktura ocelí obsahovala oblasti s různou hustotou částic. Posledním faktorem ovlivňujícím



přesnost výpočtu meze kluzu je potom přesnost určení střední velikosti zpevňujících částic a jejich objemový podíl v oceli.

Teoretické výpočty potvrdily, že každý prvek působí jinak na celkovou mez kluzu oceli obsahující 9 hm. % chrómu. V první řadě je zde rozdíl u složky nepřímého zpevnění, které je způsobeno Hallovým-Petchovým efektem. Ukázalo se, že skandium a hafnium dokáží velmi efektivně zamezit růstu zrn. Důkazem jsou nejen vytvořené EBSD mapy, ale také vypočtená maximální velikost zrna, která by se v materiálu měla vyskytovat pomocí Zener-Smithovy rovnice. Pro tyto dvě oceli se velikost největšího naměřeného zrna a maximální velikost zrna lišila pouze minimálně (rozdíl do 250 nm). Přidání různých prvků do tuhého roztoku oceli má pozitivní vliv na velikost zrn. Tuto skutečnost je možné dohledat i v několika odborných člancích. Ve článku Li et. al [96] je prokázán pozitivní efekt skandia na omezení růstu zrn od pokojových až po 900 °C. Po překročení této teploty dochází již k určitému zhrubnutí, které ale není nikterak zásadní. Velmi podobných výsledků bylo dosaženo i v práci Li et. al [97], která byla zaměřena na působení hafnia. Podle práce [97] došlo ke stabilizaci struktury do teploty 800 °C, ale po překročení došlo k výraznému nárůstu velikosti zrn. V práci Saber et. al [98] byl popsán efekt zirkonia. I zde byl prokázán určitý pozitivní vliv přidaného prvku na průměrnou velikost zrn, avšak pouze do teploty 600 °C.

Přímé zpevnění pomocí disperzních částic bylo pro jednotlivé prvky rozdílné. Prvky působily rozdílně z důvodu průměrné velikosti vzniklých komplexních oxidů a z důvodu objemového podílu částic. Z grafu na Obr. 54 je vidět, že nejlepší hodnoty přímého zpevnění bylo dosaženo u materiálu 9-Sc, ve kterém byla průměrná velikost částic nejmenší (4,5 nm), ale objemový podíl byl druhý nejmenší (0,0011). Materiály zpevněné hafniem a zirkoniem dosahují téměř totožných hodnot zpevnění, když hodnoty průměrné velikosti částic a objemového podílu jsou rozdílné. V materiálu 9-Zr jsou sice pozorovány menší částice (5,2 nm oproti 8,3 nm v 9-Hf), avšak objemový podíl částic je v 9-Zr téměř třetinový (0,0007 pro 9-Zr vs. 0,0019 pro 9-Hf). Pro dosažení vysokého efektu zpevňujících částic je tedy třeba zajistit vyvážený poměr velikosti disperzních částic a jejich objemového podílu. V případě 9Cr ocelí byla vhodná kombinace těchto dvou efektů pozorována u oceli 9-Sc.



Obr. 54 Srovnání vypočtených a experimentálních hodnot meze kluzu pro oceli s 9 hm. % chrómu s různými komplexními oxidy.

Velikost částic měřených v této práci jsme se snažili porovnat s údaji dostupnými v odborných publikacích. Velikost komplexních oxidů zirkonia byla pozorována v pracích [60, 73, 75]. Velikost zirkoniových oxidů se pohybovala v rozmezí 5 – 25 nm. Do tohoto rozmezí zapadá i velikost částic naměřených v této práci – 5,1 nm. Hafniové oxidy byly studovány v pracích [47, 49]. Velikost oxidických částic zde byla shodně určena na hodnotě 6,8 nm. V této práci byla pozorována velikost komplexních oxidů na bázi hafnia 8,3 nm. V práci Li et. al [44] byly analyzovány oceli s oxidy céru a lanthanu. I když se jedná o komplexní oxidy s odlišným chemickým složením, tak je velikost těchto částic velmi podobná velikosti částic v této práci. Velikost oxidických částic lanthanu v práci [44] byla určena na 7,8 nm oproti komplexním částicím lanthanu v této práci o velikosti 12,7 nm. Velikost oxidů céru ve stejné práci [44] byla 11,4 nm což je hodnota které se velmi blíží velikosti komplexních oxidů v této práci – 12,5 nm.

Fraktografická analýza ukázala, že přítomnost různých jemných oxidických částic nemá žádný vliv na lomový mechanismus porušení materiálu. Stejný závěr byl vyvozen i v práci Stratil et. al. [99]. Jemné oxidické částice ovlivňují zejména hodnotu meze kluzu.

Na Obr. 55 jsou uvedeny sloupcové grafy jednotlivých složek zpevnění ocelí 9, 14 a 17 hm. % Cr zpevněných oxidy Y-Sc-O v porovnání s experimentálně zjištěnými hodnotami. Ve všech třech případech byly vypočtené hodnoty meze kluzu vyšší než hodnoty experimentální. Lze ale vidět, že u každé oceli převládá jiný zpevňující efekt. U oceli 9-Sc převládá přímé zpevnění oxidickými částicemi, které způsobuje více než 50 % celkové meze kluzu. Druhá polovina meze kluzu je rovnoměrně rozdělena mezi nepřímé zpevnění Hallovým-Petchovým efektem a substituční zpevnění matrice. Pro ocel 14-Sc byly výsledky rozdílné. Největší vliv na mez kluzu této oceli mělo substituční zpevnění matrice (téměř 50 %). Složka přímého zpevnění oxidickými částicemi tvořila pouze 17 % meze kluzu. Ocel 17-Sc vykazovala relativně rovnoměrné rozložení všech tří příspěvků zpevnění.

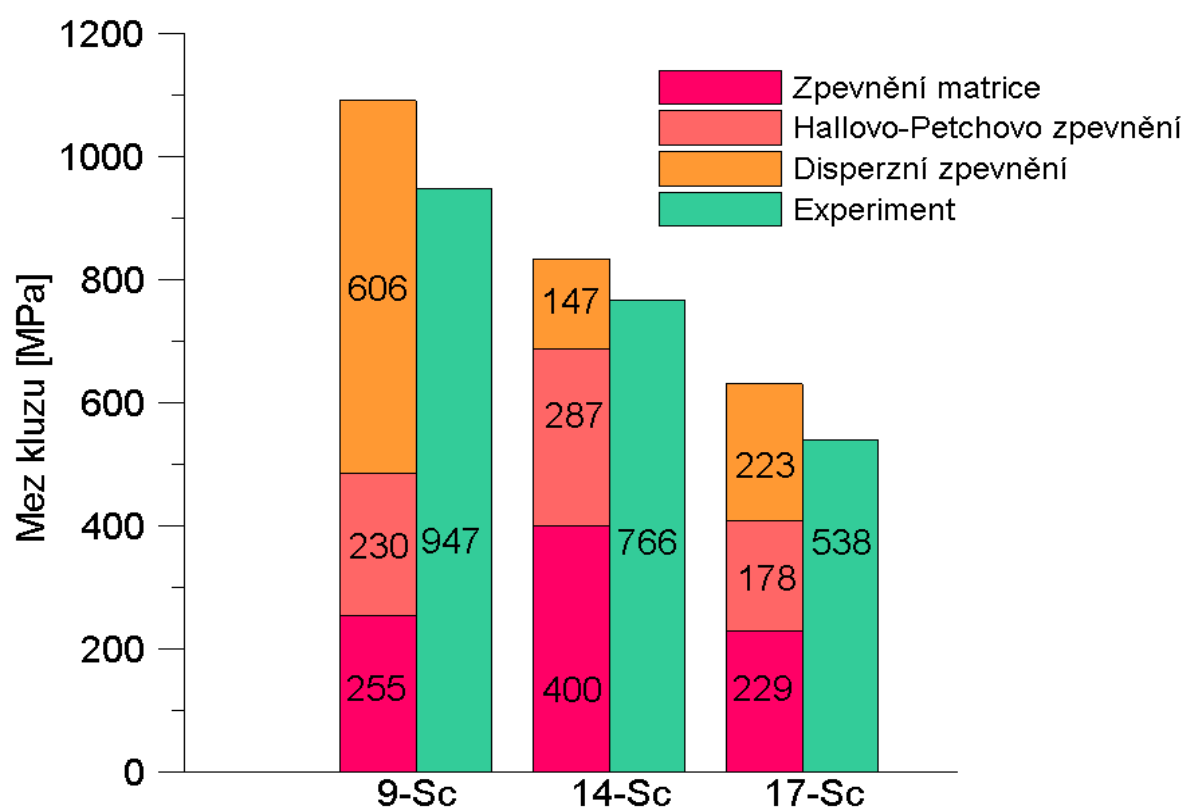
Relativně malý příspěvek přímého zpevnění vlivem přítomnosti oxidické disperze u oceli 14-Sc je způsoben rozdílnou velikostí disperzoidů. Velikost disperzoidů byla v případě ocelí 9-Sc a 17-Sc prakticky totožná (4,5 nm u 9-Sc a 4,6 nm u 17-Sc). V případě oceli 14-Sc byla velikost oxidických částic ve srovnání s ocelmi 9-Sc a 17-Sc téměř dvojnásobná (9,4 nm). Objemový podíl oxidické disperze je u všech třech ocelí prakticky totožná (přehled všech hodnot je v Tab. 22. Při srovnání přímého zpevnění u všech tří druhů ocelí byly zjištěny výrazné rozdíly.

**Tab. 22 Přehled velikosti disperzoidů Y-Sc-O, jejich hustota a objemový podíl v různých ocelích.**

	Velikost částic (nm)	Počet částic na m <sup>3</sup>	f	Velikost zrna (nm)
9-Sc	4,5	$2,2 \times 10^{22}$	0,0011	834
14-Sc	9,4	$5,8 \times 10^{21}$	0,0015	910
17-Sc	4,6	$2,5 \times 10^{22}$	0,0013	2370

Výrazné rozdíly příspěvků přímého zpevnění pomocí precipitátů lze vysvětlit nejen rozdílnou velikostí komplexních oxidů a jejich objemového podílu, ale i použitím jiné rovnice pro výpočet přímého zpevnění. Zatímco u materiálu 9-Sc byla pro výpočet přímého zpevnění použita rovnice (4) [40, 43], pro oceli se 14 hm. % a se 17 hm. % chrómu musela být použita rovnice (5) [47, 83]. Porovnání výsledků přímého zpevnění pro oceli se 14 hm. % chrómu a se 17 hm. % chrómu vypočtených podle vztahu (4) a podle vztahu (5) vykazovaly diametrálně odlišné výsledky. Při porovnání výsledků experimentálních zkoušek s provedenými teoretickými výpočty se ukázalo, že výsledky výpočtů pro oceli se 14 hm. % a se 17 % hm. podle rovnice (5) jsou přesnější.

Pro výpočet nepřímého zpevnění Hallovým-Petchovým efektem bylo nutné materiály rozlišit z hlediska matrice. Z toho důvodu byla do rovnice (3) dosazena rozdílná hodnota konstanty  $k_{HP}$  pro materiál 9-Sc s feriticko-martenzitickou matricí ( $k_{HP} = 210 \text{ MPa} \times \mu\text{m}^{1/2}$  [45]) a pro materiály 14-Sc a 17-Sc s čistě feritickou matricí ( $k_{HP} = 274 \text{ MPa} \times \mu\text{m}^{1/2}$  [49]). To také vysvětluje důvod, proč je příspěvek nepřímého zpevnění nejvyšší u materiálu 14-Sc, ale u 9-Sc byla naměřena menší průměrná velikost zrna.



Obr. 55 Srovnání vypočtených a experimentálních hodnot meze kluzu pro oceli s Y-Sc-O.

### **8.3. Korozní odolnost ODS ocelí v prostředí tavenin Pb a Pb-Bi a návrh ochrany povrchu ocelí**

Pro zabránění, nebo zmírnění korozního napadení konstrukčních ocelí v LBE se standardně používá ochrana povrchu oxidickou vrstvou, která vzniká na povrchu oceli v průběhu expozice v tavenině/chladiivu. Jde o oxidickou dvouvrstvu složenou z oxidů chromu a oxidů železa, tj. atomů z kompozice oceli, a atomů obsažených v tavenině – Pb a Bi [65, 66]. Existuje reálné nebezpečí, které bylo i pozorováno, že vrstva neudrží celistvost a odhaluje tak povrch oceli k napadání [67]. Z toho důvodu je vhodné použít oceli s vyšší schopností korozní odolnosti, například oceli s vyšším obsahem hliníku, který vytvoří na povrchu oceli ochrannou vrstvu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Oxidická vrstva vznikne na povrchu oceli s obsahem hliníku minimálně 4 hm. %, nebo lze povrch materiálu nasýtit hliníkem pomocí povrchových úprav, nebo pokrýt slitinou s vyšším obsahem hliníku než je v základním kovu [100-103]. Ochranná vrstva pak může vznikat reakcí s kyslíkem obsaženým v LBE, nebo může být vytvořena před expozicí pomocí dlouhodobého vysokoteplotního žíhání [79, 101]. Experimenty v této části byly zaměřeny na analýzu ochranné vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která byla vytvořena před expozicí materiálu PM2000 v LBE.

Na povrchu ODS oceli PM2000 obsahující 4,5 hm. % Al rozpuštěného v tuhém roztoku byla dlouhodobým vysokoteplotním žíháním vytvořena hutná vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o tloušťce 3  $\mu\text{m}$  [79]. Po expozici v tekutém LBE při teplotě 550 °C po dobu 1000 hodin došlo k nárůstu tloušťky vrstvy na 4-5  $\mu\text{m}$ . Povrchová vrstva byla po expozici tvořena dvěma rozlišitelnými vrstvami. Vrstva přiléhající k povrchu oceli byla původní  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstva vzniklá dlouhodobým žíháním před expozicí v tavenině LBE. K vytvoření vnější části vrstvy došlo v průběhu expozice. Chemická analýza prokázala jednoznačně, že i vnější vrstva je tvořena především oxidem hlinitým. Vzhledem k nižší Gibbsově energii  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [104, 105] docházelo k přednostní tvorbě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na místo oxidů olova a bismutu. Chemická analýza vnější části vrstvy prokázala ve vnější vrstvě zvýšení koncentrace olova a bismutu. Tyto výsledky ukazují, že vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vykazuje velmi účinný self-healing oceli v tavenině olovo-bismut, i když nebylo možné potlačit obohacení oxidické vrstvy atomy olova a bismutu.

Ocel PM2000 obsahuje 4,5 hm. % hliníku, jehož role je obdobná jako role chromu v korozivzdorných ocelích. Za vysoké teploty dochází na povrchu oceli PM2000 k tvorbě tenké  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy, která chrání povrch oceli a zvyšuje její žáruvzdornost. Korozní

odolností oceli PM2000 v prostředí LBE se zabývá několik prací. Hojná et al. [100] vzorky oceli PM2000 vystavila LBE. V průběhu expozice byl pozorován vznik velmi tenké vrstvy o tloušťce cca 0,5  $\mu\text{m}$ , u které ale nebylo možné zjistit její chemické složení. Vrstva nebyla souvislá po celé pozorované ploše. To bylo zřejmě způsobeno nižší teplotou, při které byly korozní zkoušky provedeny (320 °C po dobu 2000 hodin). Ocel PM2000 je však schopna pokrýt se vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i během expozice v LBE, což ukázal Lim et al. [101]. V této práci byla zjištěna na povrchu oceli po expozici při 500 °C po dobu 500 hodin v LBE vrstva o tloušťce 200 nm, která nevykazovala poškození vrstvy, nebo penetraci LBE přes ochrannou vrstvu. Oxidická vrstva za vyšších teplot se tvoří i na jiných typech slitin. V již zmiňované práci Lim et al. [101] byl pozorován vznik oxidické vrstvy i na povrchu slitiny Kanthal (22,3-Cr, 5,1- Al) a oceli MA956 (18-Cr, 4,8-Al). Jedná se o slitiny obsahující v tuhém roztoku kolem 5 hm. % Al. Při expozici v tavenině LBE při 500 °C došlo k vytvoření ochranné vrstvy na obou slitinách bez zjevného napadení LBE. Pokud však došlo ke zvýšení teploty taveniny na 550 °C, došlo u slitiny Kanthal k povrchové penetraci LBE do hloubky 20  $\mu\text{m}$ . Naproti tomu v případě ocelí MA956 a PM2000 nebyla za této teploty žádná penetrace LBE pozorována. V práci Cionea et al. [102] byla popsána oxidická vrstva vytvořená během expozice v LBE na materiálu Akrothal při 700 °C po dobu 230 hodin. Jedná se o slitinu obsahující 12 – 14 hm. % chromu a 4 hm. % hliníku. Na povrchu slitiny došlo k vytvoření dvojvrstvy. Vnější vrstva tvořená výhradně oxidem hlinitým měřila 1  $\mu\text{m}$  a vnitřní vrstva tvořená směsným oxidem Fe-Cr-Al-O měla tloušťku 3  $\mu\text{m}$ . V práci Hojná et al. [100] byl pozorován vznik oxidické vrstvy nejen na oceli PM2000, ale i na chromových ocelích T91 (8,9-Cr) a ODM401 (13,6-Cr). Jedná se však o oceli s minimálním obsahem hliníku. Z toho důvodu nevznikly na povrchu ocelí oxidické ochranné vrstvy na bázi oxidu hlinitého. U obou materiálů došlo k tvorbě dvojvrstvy, která měřila 2  $\mu\text{m}$ . Vnitřní vrstva byla tvořena železo-chromovým spinelem a vnější vrstva byla tvořena pouze oxidem železa (magnetit). U oceli T91 byla pozorována souvislá vrstva bez přímého kontaktu LBE se základním materiálem. U oceli ODM401 byly pozorovány malé částice olova ve vnější vrstvě magnetitu. Je možné také najít práce zabývající se zvýšením korozní odolnosti materiálů pomocí úpravy povrchu. V práci Weisenburger et al. [103] je popsána ochranná vrstva, která byla vytvořena na materiálu T91. Na vzorky byla nanášena vrstva (30  $\mu\text{m}$ ) ze slitiny FeCrAlY, které má vyšší obsah chromu (15,5 %) a hliníku (5 %) než základní materiál. Tato vrstva byla následně povrchově zhomogenizovaná pomocí elektrických pulsů GESA do hloubky 10  $\mu\text{m}$ . Po expozici v LBE až při 600 °C po dobu

2000 hodin byla na povrchu materiálu zjištěna tenká dvojvrstva (tloušťka méně než 1  $\mu\text{m}$ ), která sestávala z vnější vrstvy oxidu hlinitého a vnitřní vrstvy obohacené o chróm.

Zkoušky mechanických vlastností oceli PM2000 ukázaly, že expozice oceli na teplotě blízké teplotě taveniny LBE, ani vytvoření oxidické vrstvy na povrchu oceli nevede k výraznému ovlivnění pevnostních charakteristik oceli, nebo k jeho zkřehnutí. U tahových zkoušek došlo ke snížení pevnostních vlastností po vytvoření ochranné oxidické vrstvy, avšak po expozici v LBE došlo k jeho zpevnění. Zkoušky rázem v ohybu však ukázaly, že ochranná vrstva oxidu hlinitého nedokáže zabránit zkřehnutí oceli po expozici tavenině LBE. Podobné výsledky byly zjištěny i v práci Hojná et al. [106], kde byla testována odolnost ODS oceli obsahující 14 hm. % chrómu, která byla vystavena působení zvýšené teploty a koroznímu poškození v tekutém olovu po dobu 1000 hodin při teplotě 650 °C. U této oceli také nedocházelo prakticky k žádným změnám pevnostních charakteristik ani po korozních zkouškách. A stejně jako v případě oceli PM2000 zkoumané v této práci, bylo zjištěno výrazné zkřehnutí materiálu po provedení korozních zkoušek v tekutém olovu. Zkřehnutí oceli PM2000 bylo zřejmě způsobeno difúzí atomů olova a bismuthu přes oxidickou vrstvu do povrchové vrstvy oceli, jak bylo zjištěno v této práci – viz. Obr. 53.

Z výše uvedeného je tedy zřejmé, že oxidická vrstva na povrchu oceli PM2000 účinně zabránila koroznímu napadení oceli taveninou olovo-bismut. V průběhu expozice v tavenině však došlo k difúzí atomů olova a bismutu do povrchu oceli, což následně vedlo ke zkřehnutí oceli.



## 9. Závěr

Pomocí mechanického legování byly připraveny ODS ocelí zpevněné oxidy Y a Al metodou vnitřní oxidace a metodou přímého přidání oxidů. Byly připraveny tři skupiny ocelí obsahující 9 hm. %, 14 hm. % a 17 hm. % chrómu v matici. Pro tvorbu disperze v ODS ocelích byly použity dva čisté prvky (yttrium a hliník) a dva oxidy (oxid yttritý a oxid hlinitý). Z mechanických zkoušek a analýz mikrostruktury byly stanoveny následující závěry:

- K vytvoření jemné homogenní disperze dojde v případě, kdy není tvrdost přidávaného práškového oxidu výrazně vyšší než tvrdost práškové oceli.
- Vysoká tvrdost oxidu hlinitého zamezila rozmělnění tohoto materiálu do práškové směsi, což vedlo ke vzniku hrubých částic ve zhutněném materiálu.
- Bylo dokázáno, že je možné vytvořit zpevňující oxidickou disperzi pomocí vnitřní oxidace i přidáním oxidického materiálu a je tak možné vytvořit ODS oceli s novými druhy oxidů.

Pomocí mechanického legování bylo připraveno celkem 15 nových druhů ODS ocelí s obsahem 9 hm. %, 14 hm. % a 17 hm. % chrómu zpevněných komplexními oxidy na bázi Y, La, Sc, Ce, Hf a Zr. Do těchto ocelí bylo přidáno yttrium a prvky ze skupiny III. B (La, Sc) a IV. B (Ce, Hf, Zr). U všech ocelí bylo potvrzeno, že došlo k vytvoření komplexních oxidů, které zlepšují mechanické vlastnosti. Z mechanických zkoušek, analýz mikrostruktury a teoretických výpočtů byly stanoveny následující závěry:

- Nejlepšího efektu zpevnění bylo dosaženo u ocelí s 9 hm. % chrómu. Přírůstek zpevnění způsobené přítomností jemných precipitátů se pohyboval v rozmezí 40 – 55 % z celkové hodnoty meze kluzu. Nejvyšší hodnoty přímého zpevnění bylo dosaženo u oceli 9-Sc (605 MPa).
- Nejvyšší efekt disperzního zpevnění dojde v případě, že:
  - ❖ velikost vzniklých precipitátů je velmi malá (průměrná velikost částic se u oceli obsahující 9 hm. % chrómu pohybovala v rozmezí 4,5 – 12,7 nm),
  - ❖ precipitáty jsou vyloučeny rovnoměrně v celém objemu materiálu (počet částic se u oceli obsahující 9 hm. % chrómu pohybovala v rozmezí  $3,9 \times 10^{21} - 2,2 \times 10^{22}$  částic na  $m^3$ ).
- Srovnání ocelí zpevněných komplexními oxidy na bázi Y-Sc-O ukázalo, že se u ocelí s různým obsahem chrómu velmi liší příspěvek disperzního zpevnění.

Příspěvek disperzního zpevnění se pohyboval z rozmezí 17 – 50 % z celkové meze kluzu.

Na povrchu oceli PM2000 byla pomocí dlouhodobého vysokoteplotního žíhání vytvořena ochranná vrstva oxidu hlinitého a ocel byla vystavena koroznímu testu v tavenině LBE při 550 °C po dobu 1000 hodin. Na takto korodovaných vzorcích byly provedeny testy mechanických vlastností (zkouška tahem a zkouška rázem v ohybu) a pozorování mikrostruktury a analýzy chemického složení oceli pomocí SEM. Z výsledků bylo možné stanovit tyto závěry:

- Tloušťka vrstvy vytvořené během dlouhodobého vysokoteplotního žíhání dosahovala 3  $\mu\text{m}$ . Vrstva byla celistvá po celém povrchu oceli bez výrazných odchylek tloušťky nebo obsahu dutin.
- Po expozici v tekutém LBE za 550 °C po dobu 1000 hodin vzrostla tloušťka oxidické vrstvy na 4-5  $\mu\text{m}$ . Ochranná vrstva je schopna růst i během expozice a v případě poškození vrstvy dochází k zacelení poškozených míst (self-healing efekt).
- Analýza chemického složení oceli po expozici v LBE prokázala kontaminaci podpovrchové vrstvy oceli. V podpovrchové vrstvě bylo zjištěno kolem 0,3 hm. % olova i bismutu z tekutého eutektika.
- Přítomnost olova a bismutu ovlivnila mechanické vlastnosti oceli PM2000:
  - ❖ mez kluzu a mez pevnosti vzrostla oproti oceli ve výchozím stavu bez tepelného zpracování, i oproti oceli po izotermickém žíhání.
  - ❖ zkouška rázem v ohybu prokázala negativní vliv olova a bismutu na houževnatost oceli PM2000. Tranzitní teplota DBTT byla posunuta z 10 °C u oceli ve výchozím stavu až k teplotě 80 °C u oceli s ochrannou vrstvou exponované v LBE.

## 10. Seznam použitých symbolů

$\sigma_y$	mez kluzu	[MPa]
$\sigma_m$	mez kluzu matrice	[MPa]
$\sigma_i$	příspěvek nepřímé zpevnění H-P efektem	[MPa]
$k_{HP}$	Hallův-Petchův koeficient	[MPa $\times \mu\text{m}^{1/2}$ ]
$\sigma_d$	příspěvek přímého zpevnění pomocí disperzních částic	[MPa]
$M$	Taylorův faktor	[-]
$G$	modul pružnosti ve smyku	[GPa]
$b$	Burgersův vektor	[nm]
$\nu$	Poissonova konstanta	[-]
$d_p, (r_p)$	průměrná velikost částic	[nm]
$f$	objemový podíl částic	[-]
$d$	průměrná velikost zrn	[ $\mu\text{m}$ ]
$R$	maximální velikost zrna (podle Zenerovy rovnice)	[nm]
$\sigma_{ss}$	substituční zpevnění matrice	[MPa]
$k_i$	zpevňující koeficient substitučního prvku	[-]
$X$	atomové procento substitučního prvku	[at %]
$n$	konstanta pro substituční zpevnění tuhého roztoku	[-]
$\lambda$	průměrná vzdálenost mezi částicemi	[nm]

## 11. Seznam hodnot použitých ve výpočtech

$\sigma_m$	mez kluzu matrice	[MPa]
	Hodnota použitá ve výpočtu	
	pro ocel s 9 hm. % Cr	255 MPa [45]
	pro ocel se 14 hm. % Cr	400 MPa [44]
$k_{HP}$	Hallův-Petchův koeficient	[MPa $\times \mu\text{m}^{1/2}$ ]
	Hodnota použitá ve výpočtu	
	pro ocel s 9 hm. % Cr	210 MPa $\times \mu\text{m}^{1/2}$ [45]
	pro ocel se 14 a 17 hm. % Cr	274 MPa $\times \mu\text{m}^{1/2}$ [49]
$M$	Taylorův faktor	[-]
	Hodnota použitá ve výpočtu	3,06 [40, 49]
$G$	modul pružnosti ve smyku	GPa]
	Hodnota použitá ve výpočtu	80 GPa [40, 49, 58]
$b$	Burgersův vektor	[nm]
	Hodnota použitá ve výpočtu	0,248 nm [40, 49, 58]
$\nu$	Poissonova konstanta	[-]
	Hodnota použitá ve výpočtu	0,33 [58]
$k_i$	zpevnňující koeficient substitučního prvku	[-]
	Hodnota použitá ve výpočtu	
	pro Cr	1400 [82]
	pro Mo	9600 [82]
$n$	konstanta pro substituční zpevnění tuhého roztoku	[-]
	Hodnota použitá ve výpočtu	0,75 [82]

## 12. Seznam obrázků

Obr. 1 Přehled materiálů, které mohou být vyrobeny pomocí mechanického legování (převzato z [13]).

Obr. 2 Účinek působení mlecích koulí na práškový materiál a tvorba lamelární struktury (převzato z [10]).

Obr. 3 Schéma struktury materiálu tvořeného prvky s rozdílnou tvrdostí po mechanickém legování (převzato z [11]).

Obr. 4 Přehled podmínek, které ovlivňují mechanické legování (převzato z [12]).

Obr. 5 Zjednodušené znázornění Halla-Petchova vztahu (převzato z [41]).

Obr. 6 Interakce disperze jemných částic a pohybující se dislokace - vytvoření Orowanovy smyčky kolem částice při průchodu dislokace (převzato z [42]).

Obr. 7 Srovnání vypočtených hodnot meze kluzu a hodnot meze kluzu získaných z tahových zkoušek pro 14Cr ODS ocel s yttriovými oxidy (14Y), lanthanovými oxidy (14L) a cérovými oxidy (14C) (převzato z [44]).

Obr. 8 Omezení hrubnutí zrn pomocí Zener pinning. Interakce mezi disperzí jemných částic a hranicí zrna (převzato z [39]).

Obr. 9 Přehled možných kandidátů pro tvorbu oxidické disperze v ODS oceli. U každého prvku je uvedena změna hodnota Gibbsovy volné energie [kJ/mol] při 1500 K (převzato z [37]).

Obr. 10 Mez pevnosti v tahu (vlevo) a lomové práce (vpravo) pro 13 hm. % Cr ODS ocel zpevněnou různými typy oxidických částic (převzato z [51]).

Obr. 11 Srovnání velikostí oxidů se stechiometrickým a nestechiometrickým složením v ODS oceli MA957 (převzato z [56]).

Obr. 12 Vlevo srovnání tahových zkoušek pro ODS ocel s přídavkem 0,9 hm. % Zr a klasickou ODS ocel (300 °C, 550 °C, 750 °C). Lomová plocha pro ODS ocel s patrným křehkým porušením a velkými částicemi v důlcích (vpravo nahoře) a lomová plocha ODS oceli s přídavkem 0,9 hm. % Zr s čistě houževnatým porušením (vpravo dole) (převzato z [59]).

Obr. 13 Vývoj meze kluzu 14Cr ODS ocel s yttriovými oxidy (14Y), lanthanovými oxidy (14L) a cérovými oxidy (14C) v teplotním rozmezí RT až 700 °C (převzato z [44]).

Obr. 14 Binární diagram Pb-Bi (vlevo) a rozpustnost železa v olovo-bismutových slitinách (vpravo) (převzato z [62]).

Obr. 15 Druhy korozního napadení v neproudícím tekutém kovu: a) rovnoměrná koroze, b) koroze podél hranic zrn, c) koroze po krystalografických rovinách, d) koroze postupující po vakancích a pórech, e) a f) koroze podél vzniklých defektů (převzato z [62]).

Obr. 16 Čtyři základní druhy korozního napadení v proudícím tekutém kovu (převzato z [62]).

Obr. 17 Schéma korozní smyčky s teplotním gradientem. 1: rozpouštění, 2: difúze, 3: transport rozpuštěného kovu, 4: růst zárodků, 5: transport krystalitů, 6: růst krystalů (ucpávání smyčky) (převzato z [64]).

Obr. 18 Rozmezí korozního napadání a oxidace austenitických korozivzdorných ocelí za různé koncentrace kyslíku (převzato z [64]).

Obr. 19 Možné druhy oxidických vrstev vzniklých na korozivzdorných ocelích v tekutém kovu (převzato z [61]).

Obr. 20 Výsledek korozních zkoušek vysoce chromových ocelí a jejich variant legovaných hliníkem (vlevo) a srovnání váhového úbytku korozních produktů pro materiál s různým obsahem chromu, s přítomností oxidických částic a různým obsahem hliníku v tuhém roztoku (vpravo) (převzato z [37]).

Obr. 21 Mez pevnosti 16Cr ODS oceli a modifikované ODS oceli pomocí 4 hm. % Al, 4 hm. % Al + 1 hm. % Zr a 4 hm. % Al + 1 hm. % Hf (převzato z [37]).

Obr. 22 Záznam tahových zkoušek normální ODS oceli, ODS oceli s hliníkem a ODS oceli s hliníkem a zirkoniem (převzato z [73]).

Obr. 23 Přehled ocelí připravených technikou přímého přidání prvků, nebo technikou vnitřní oxidace.

Obr. 24 Výřez z periodické tabulky prvků s ukázkou vybraných prvků pro nové komplexní oxidy. Zeleně jsou zvýrazněny prvky, které byly vybrány jako náhrada za titan.

Obr. 25 Přehled ocelí připravených technikou vnitřní oxidace zpevněné novými typy komplexních oxidů z prvků III. B a IV. B skupiny periodické tabulky.

Obr. 26 Mlýny použité při mechanickém legování. Pulverisette 6 – vlevo, Pulverisette 4 – vpravo.

Obr. 27 Schéma korozní smyčky COLONRI II. Schéma převzato z práce Di Gabriele [80].

Obr. 28 Označení vzorků materiálu PM2000 podle provedeného tepelného zpracování a provedených testů v korozním prostředí.

Obr. 29 Mikrostruktura ocelí vyrobených přímým přidáním oxidů a metodou vnitřní oxidace: a) 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) 9-Y, c) 9-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) 9-Al.

Obr. 30 Mikrostruktura oceli s přidavkem yttria a oxidu yttritého. a) 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) EDS analýza částice v oceli 9-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) 9-Y, d) EDS analýza částice v oceli 9-Y.

Obr. 31 Mikrostruktura oceli s přidavkem hliníku a oxidu hlinitého. a) 9-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) EDS analýza částice v oceli 9-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) 9-Al, d) EDS analýza částice v oceli 9-Al.

Obr. 32 Záznamy tahových zkoušek pro vzorky s 9 hm. % chrómu za pokojových teplot a za 600 °C.

Obr. 33 Záznamy tahových zkoušek pro vzorky s 14 hm. % chrómu za pokojových teplot a za 600 °C.

Obr. 34 Záznamy tahových zkoušek pro vzorky s 17 hm. % chrómu za pokojových teplot a za 600 °C.

Obr. 35 Záznam vybraných tahových zkoušek na oceli s 9 hm. % chrómu za pokojových teplot a při 600 °C.

Obr. 36 Histogramy rozložení velikosti zrn (vlevo nahoře – 9-Sc, vlevo dole 9-Ce) a fotografie mikrostruktury společně s EBSD analýzou pro oceli 9-Sc a 9-Ce.

Obr. 37 Detail částice v oceli 9-Sc (vlevo) a průběh chemického složení částice na přímce (vpravo).

Obr. 38 Lomová plocha oceli 9-Sc (vlevo) a 9-Ce (vpravo) pořízená na tahových tělesech testovaných za pokojové teploty.

Obr. 39 Záznam vybraných tahových zkoušek na oceli se 14 hm. % chrómu za pokojových teplot a při 600 °C.

Obr. 40 Histogram rozložení velikosti zrn (vlevo) a fotografie mikrostruktury (vpravo nahoře) společně s EBSD analýzou (vpravo dole) oceli 14-Sc.

Obr. 41 Histogram naměřených velikostí částic vzorku 14-Sc (vlevo). Disperze jemných oxidických částic v materiálu 14-Sc (vpravo nahoře) a detail částic (vpravo dole).

Obr. 42 Mapy chemického složení pro materiál 14-Sc. Skandium – vpravo nahoře, yttrium – vlevo dole a kyslík – vpravo dole.

Obr. 43 Záznam vybraných tahových zkoušek na oceli se 17 hm. % chrómu za pokojových teplot a při 600 °C.

Obr. 44 Histogram naměřených velikostí oxidických částic v oceli 17-Sc (vlevo). Disperze jemných oxidických částic v materiálu 17-Sc (vpravo nahoře) a detail částic (vpravo dole).

Obr. 45 Mapy chemického složení oceli 17-Sc. Skandium – vpravo nahoře, yttrium – vlevo dole a kyslík – vpravo dole.

Obr. 46 Výsledky tahových zkoušek za pokojové teploty oceli PM2000 v různých stavech.

Obr. 47 Výsledky zkoušek rázem v ohybu mini-Charpyho vzorků oceli PM2000 v různých stavech.

Obr. 48 Tloušťka ochranné vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na povrchu oceli před PM-PL (vlevo) a po expozici v tavenině olova PM-PB (vpravo).

Obr. 49 Srovnání oxidické vrstvy na vzorku PM-PL (vlevo nahoře) a vzorku PM-PB (vpravo nahoře). ZM – základní materiál, OV – oxidická vrstva, OV1 – vnitřní oxidická vrstva, OV2 – vnější oxidická vrstva, bílá šipka označuje pozici liniové EDS analýzy. Ve spodní části je výsledek provedené chemické analýzy.

Obr. 50 Závislost meze pevnosti na teplotě pro ODS oceli s 9 hm. % chrómu vyrobené s různými metodami s rozdílným obsahem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Hodnoty jsou převzaty z literatury [89-92].

Obr. 51 Závislost tažnosti na teplotě pro ODS oceli s 9 hm. % chrómu vyrobené s různými metodami s rozdílným obsahem  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Hodnoty jsou převzaty z literatury [89-93].

Obr. 52 Závislost meze kluzu na teplotě pro ODS oceli se 14 hm. % chrómu vyrobené s různými metodami s rozdílným obsahem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a různými oxidy (14C – oxidy céru, 14L – oxidy lantanu). Hodnoty jsou převzaty z literatury [44, 46, 59].

Obr. 53 Závislost tažnosti na mezi pevnosti na teplotě pro ODS oceli se 14 hm. % chrómu vyrobené s různými metodami s rozdílným obsahem  $\text{Y}_2\text{O}_3$  a různými oxidy (14C – oxidy céru, 14L – oxidy lantanu). Hodnoty jsou převzaty z literatury [44, 46, 59].

Obr. 54 Srovnání vypočtených a experimentálních hodnot meze kluzu pro oceli s 9 hm. % chrómu s různými komplexními oxidy.

Obr. 55 Srovnání vypočtených a experimentálních hodnot meze kluzu pro oceli s Y-Sc-O.

Obr. 56 Srovnání histogramů velikosti zrn v oceli s 9 hm. % .

Obr. 57 Přehled EBSD analýz sady oceli s 9 hm. % chrómu.

Obr. 58 Srovnání histogramů velikosti komplexních oxidických částic v oceli s 9 hm. %.

Obr. 59 Srovnání lomových ploch oceli s 9 hm. % chrómu po tahové zkoušce za pokojové teploty

Obr. 60 Srovnání histogramů velikosti zrn v oceli se 14 hm. % chrómu z experimentální části ii). Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy



Obr. 61 Přehled EBSD analýz sady oceli se 14 hm. % chrómu.

Obr. 62 Srovnání histogramů velikosti částic Y-Sc-O (vlevo) a přehledové fotografie pořízené pomocí TEM (vpravo) ocelí s 9, 14 a 17 hm. % chrómu z experimentální části ii). Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy

### 13. Seznam tabulek

Tab. 1 Vyhodnocení průměrné velikosti zrn, průměrné velikosti částic a hustoty částic v 14 Cr ODS ocelích [44].

Tab. 2 Přehled komplexních oxidů yttria a hliníku, které se vyskytují v ODS ocelích (podle [71]).

Tab. 3 Výsledky creepu 16Cr ODS oceli a modifikované ODS oceli pomocí 4 hm. % Al, 4 hm. % Al + 1 hm. % Zr a 4 hm. % Al + 1 hm. % Hf (převzato z [37]).

Tab. 4 Změny meze kuzu, meze pevnosti a tažnosti při použití normální ODS oceli, ODS oceli s hliníkem a ODS oceli s hliníkem a zirkoniem (podle [73]).

Tab. 5 Chemické složení 9Cr ODS oceli a prášky použité pro její přípravu.

Tab. 6 Chemické složení 14Cr ODS oceli a prášky použité pro její přípravu.

Tab. 7 Chemické složení 17Cr ODS oceli prášky použité pro její přípravu.

Tab. 8 Přehled oxidů a prvků použitých pro přípravu ODS ocelí.

Tab. 9 Teoretická hustota (v %) u slinutých ocelích připravených přímým přidáním oxidů a vnitřní oxidací.

Tab. 10 Výsledky mechanických zkoušek ocelí připravených přímým přidáním oxidů a vnitřní oxidací.

Tab. 11 Tvrdost a hustota ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy.

Tab. 12 Výsledky tahových zkoušek na 9Cr ocelí za pokojových teplot a při 600 °C.

Tab. 13 Přehled výsledků vyhodnocení mikrostruktury ocelí obsahujících 9 hm. % chromu.

Tab. 14 Výsledky výpočtů použitých ke stanovení teoretické meze kluzu ocelí obsahujících 9 hm. % chromu.

Tab. 15 Výsledky tahových zkoušek ocelí se 14 hm. % chromu za pokojových teplot a při 600 °C.

Tab. 16 Přehled výsledků vyhodnocení mikrostruktury oceli 14-Sc.

Tab. 17 Výsledky výpočtů použitých ke stanovení teoretické meze kluzu materiálu 14-Sc.

Tab. 18 Výsledky tahových zkoušek na oceli se 17 hm. % chromu za pokojových teplot a při 600 °C.

Tab. 19 Přehled výsledků vyhodnocení mikrostruktury oceli 17-Sc.

Tab. 20 Výsledky výpočtů použitých ke stanovení teoretické meze kluzu oceli 17-Sc.

Tab. 21 Výsledky mechanických zkoušek oceli PM2000.

Tab. 22 Přehled velikosti disperzoidů Y-Sc-O, jejich hustota a objemový podíl v různých ocelích.

Tab. 23 Přehledová tabulka používaných kulových mlýnů, ochranné atmosféry a mlecích podmínek v odborných člancích.

## 14. Přílohy

### 14.1. Seznam příloh

Tab. 23 Přehledová tabulka používaných kulových mlýnů, ochranné atmosféry a mlecích podmínek v odborných člancích.

Obr. 56 Srovnání histogramů velikosti zrn v oceli s 9 hm. %

Obr. 57 Přehled EBSD analýz sady oceli s 9 hm. % chrómu.

Obr. 58 Srovnání histogramů velikosti komplexních oxidických částic v oceli s 9 hm. %.

Obr. 59 Srovnání lomových ploch oceli s 9 hm. % chrómu po tahové zkoušce za pokojové teploty

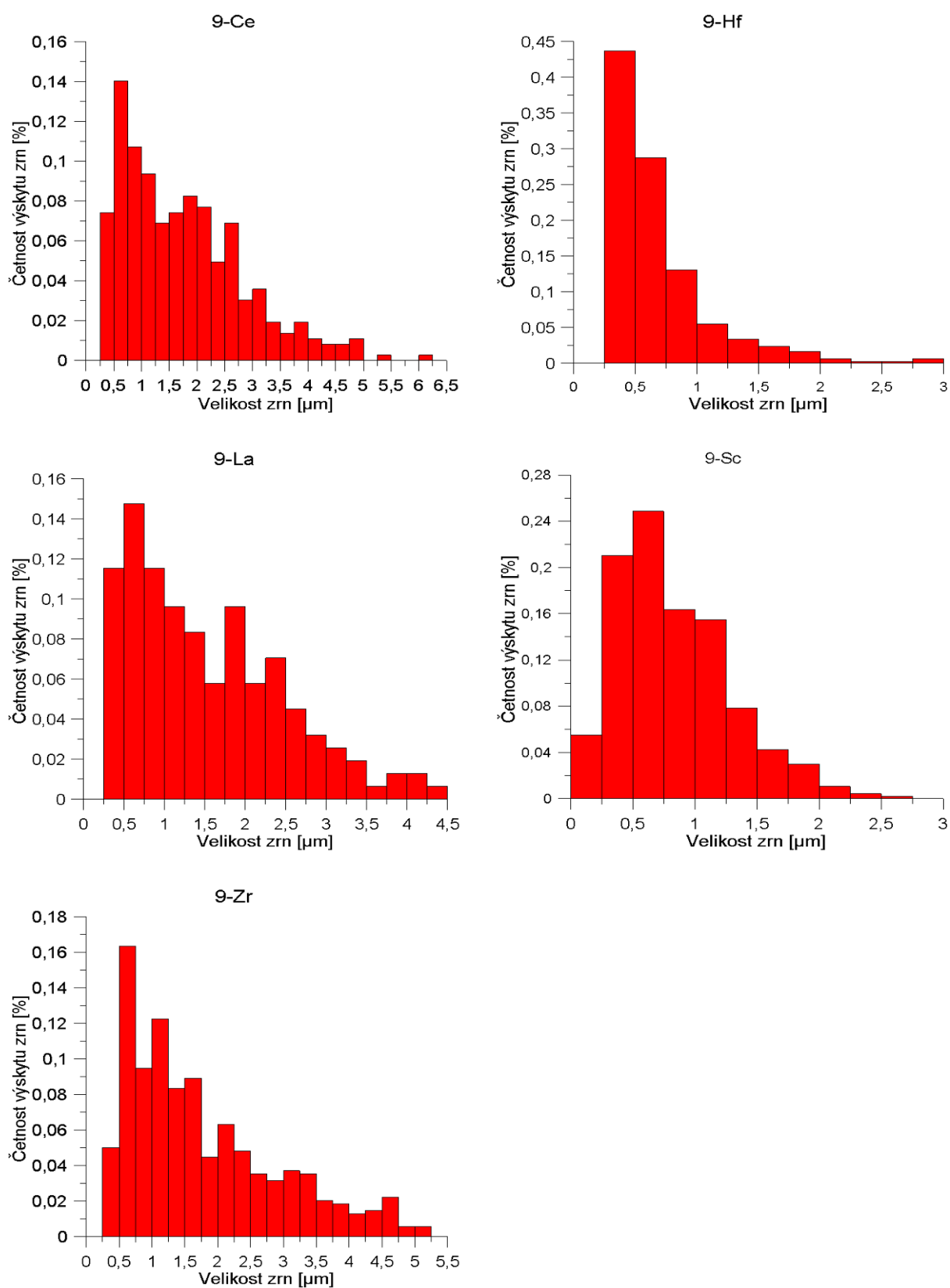
Obr. 60 Srovnání histogramů velikosti zrn v oceli se 14 hm. % chrómu z experimentální části ii). Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy

Obr. 61 Přehled EBSD analýz sady oceli se 14 hm. % chrómu.

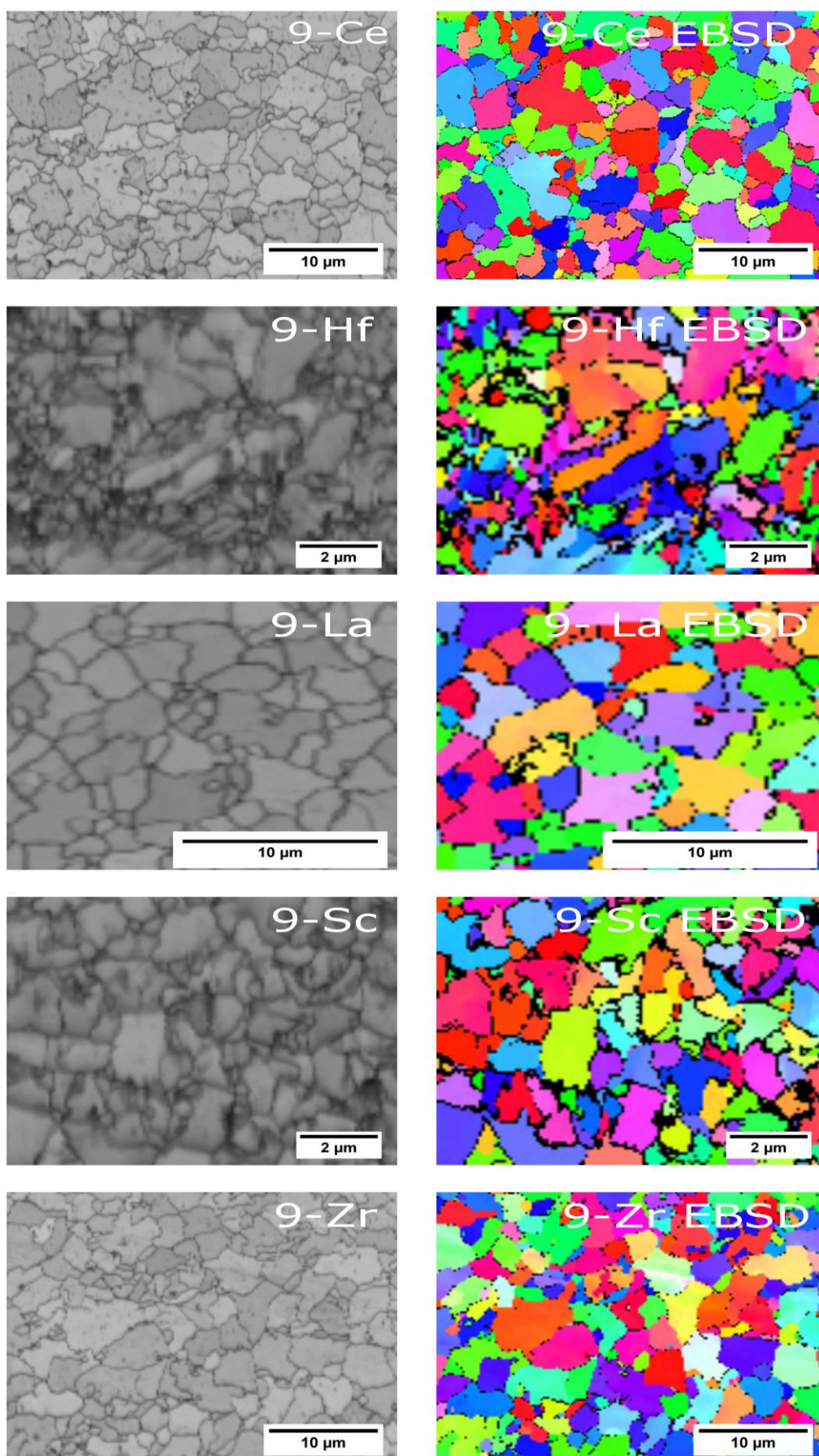
Obr. 62 Srovnání histogramů velikosti částic Y-Sc-O (vlevo) a přehledové fotografie pořízené pomocí TEM (vpravo) ocelí s 9, 14 a 17 hm. % chrómu z experimentální části ii). Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy

**Tab. 23 Přehledová tabulka používaných kulových mlýnů, ochranné atmosféry a mlecích podmínek v odborných člancích.**

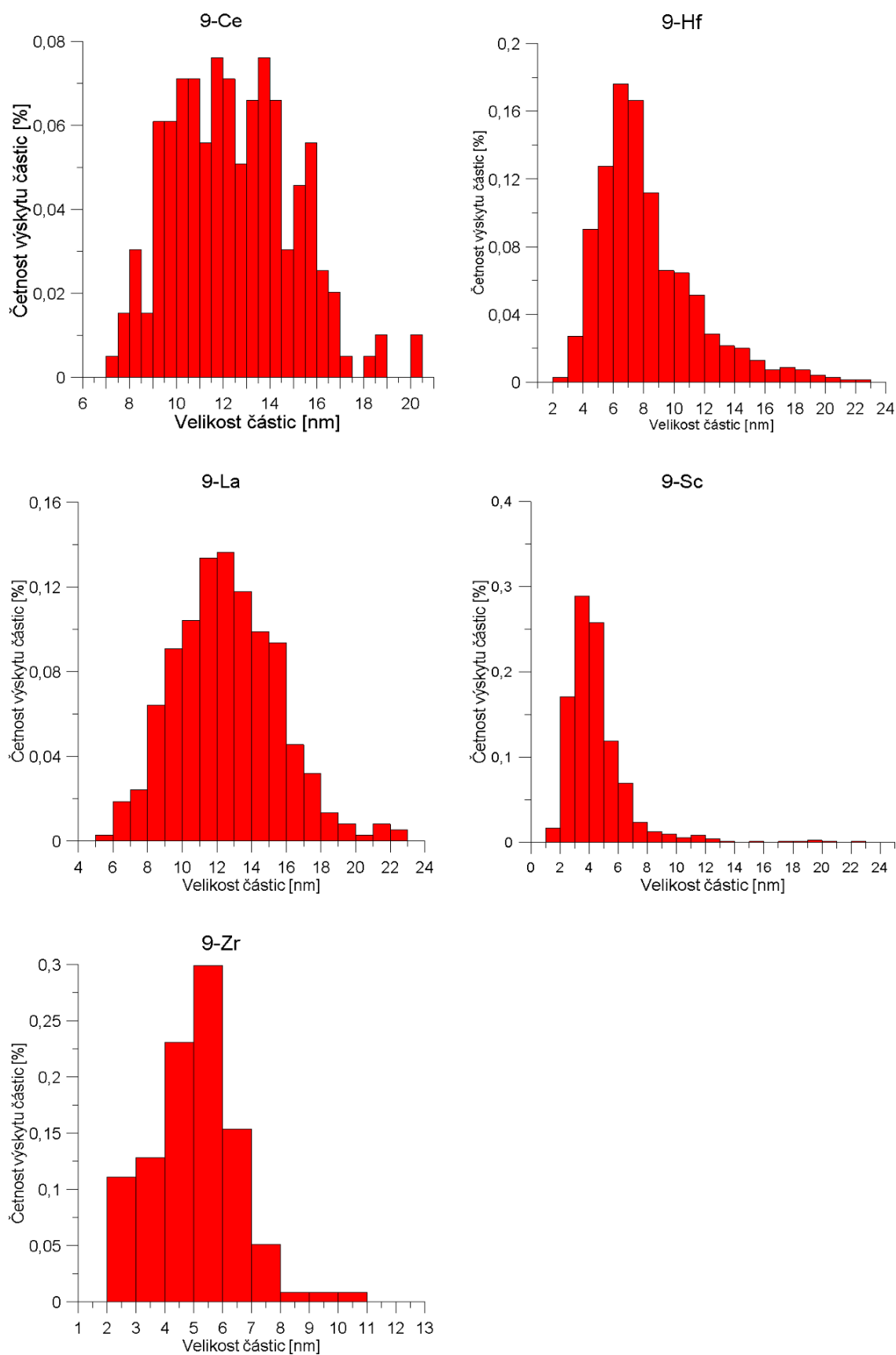
Zdroj	Typ mlýnu	Ochranná atmosféra	Doba metí (h)	Rychlost mletí (ot/min)	BPR
[14]	SPEX	Ar	10	-	10:1
[15]	Planetový mlýn	Ar	30	300	10:1
[23]	Atritor	Ar	48	280	-
[24]	Horizontální kulový mlýn	Ar	40	300	10:1
[34]	Planetový mlýn	Ar	8	260	10:1
			20		
[16]	Atritor	Ar	24	1000	10:1
			48		
			80		
	Planetový mlýn	Ar	20	150	
			30	250	
[25]	Atritor	Ar	48	220	-
[17]	Atritor	Ar	50	350	20:1
[22]	Horizontální kulový mlýn	Ar	48	240	15:1
		Ar+4 obj.% H			
		He			
[26]	Horizontální atritor	Ar	1	700	10:1
			2		
			3		
			4		
[18]	Planetový mlýn	Ar	30	380	5:1
[29]	Atritor	Ar	48	200	10:1
[20]	Planetový mlýn	Ar	30	300	10:1
[21]	Planetový mlýn	Ar	0,5	400	15:1 (85 hm.% Φ6mm, 15 hm. % Φ10mm)
			5		
			10		
			25		
			50		
[28]	Planetový mlýn	N	5	300	5:1 (5× Φ20mm, 400× Φ10, 2000× Φ6mm)
			30		
			50		
[27]	Planetový mlýn	Ar	48	500	20:1
[30]	Planetový mlýn	Ar	48	300	10:1
[33]	Planetový mlýn	Ar	60	250	15:1
[32]	Planetový mlýn	Ar	60	250	15:1
[31]	SPEX	Ar	1	1080	10:1
			3		
			6		
			9		



Obr. 56 Srovnání histogramů velikosti zrn v oceli s 9 hm. % .

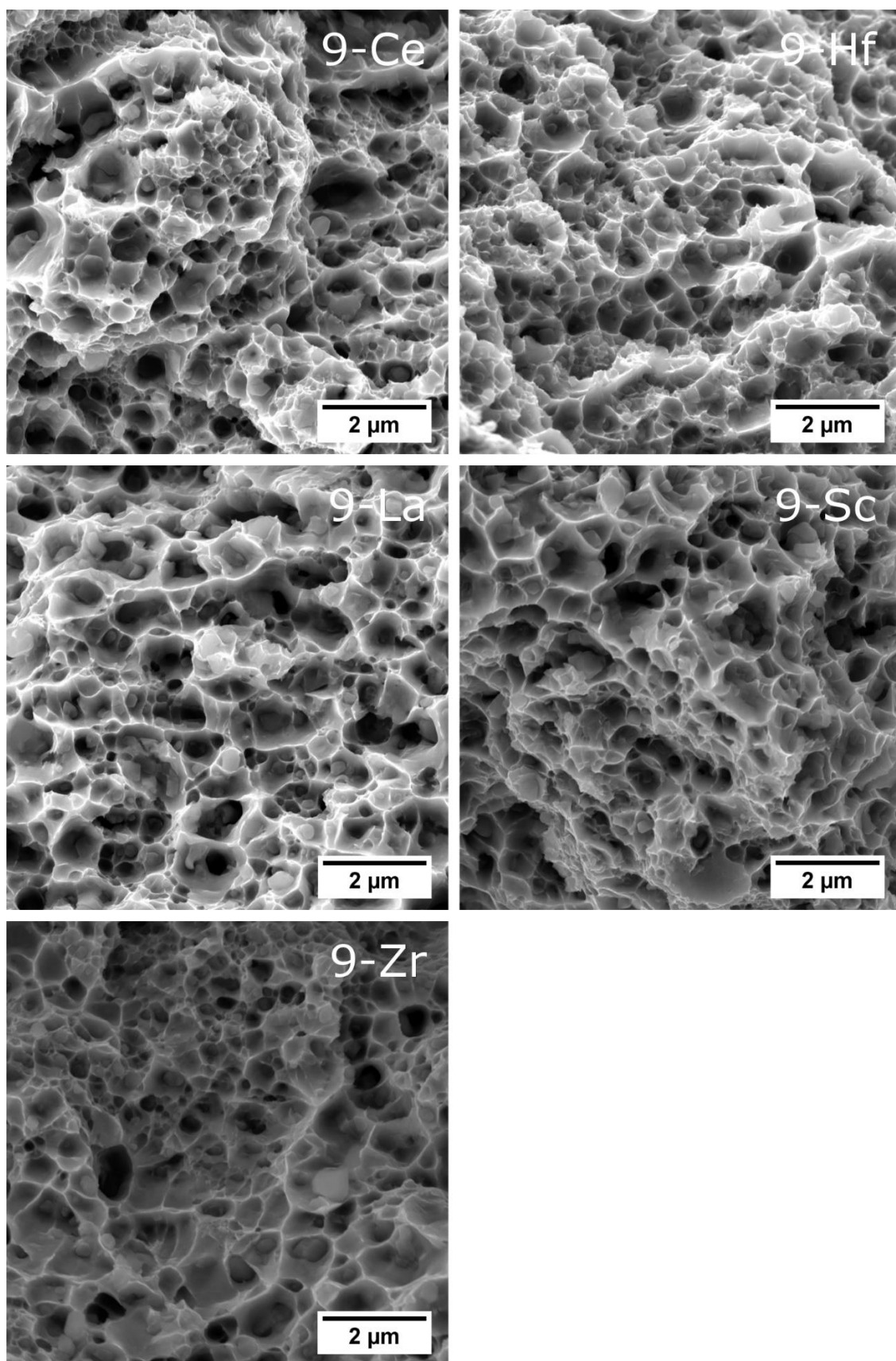


Obr. 57 Přehled EBSD analýz sady oceli s 9 hm. % chrómu.

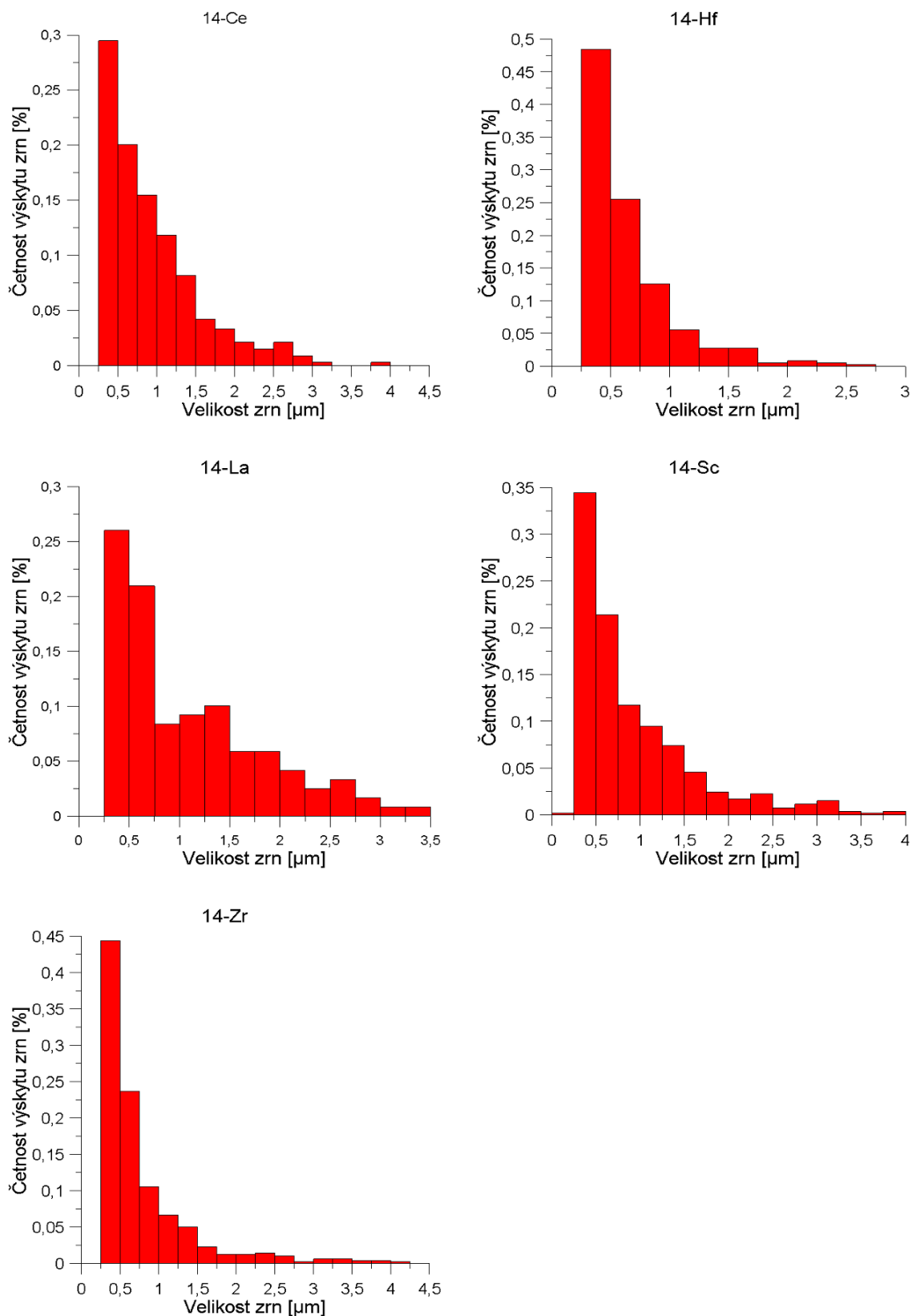


**Obr. 58 Srovnání histogramů velikosti komplexních oxidických částic v oceli s 9 hm. %.**

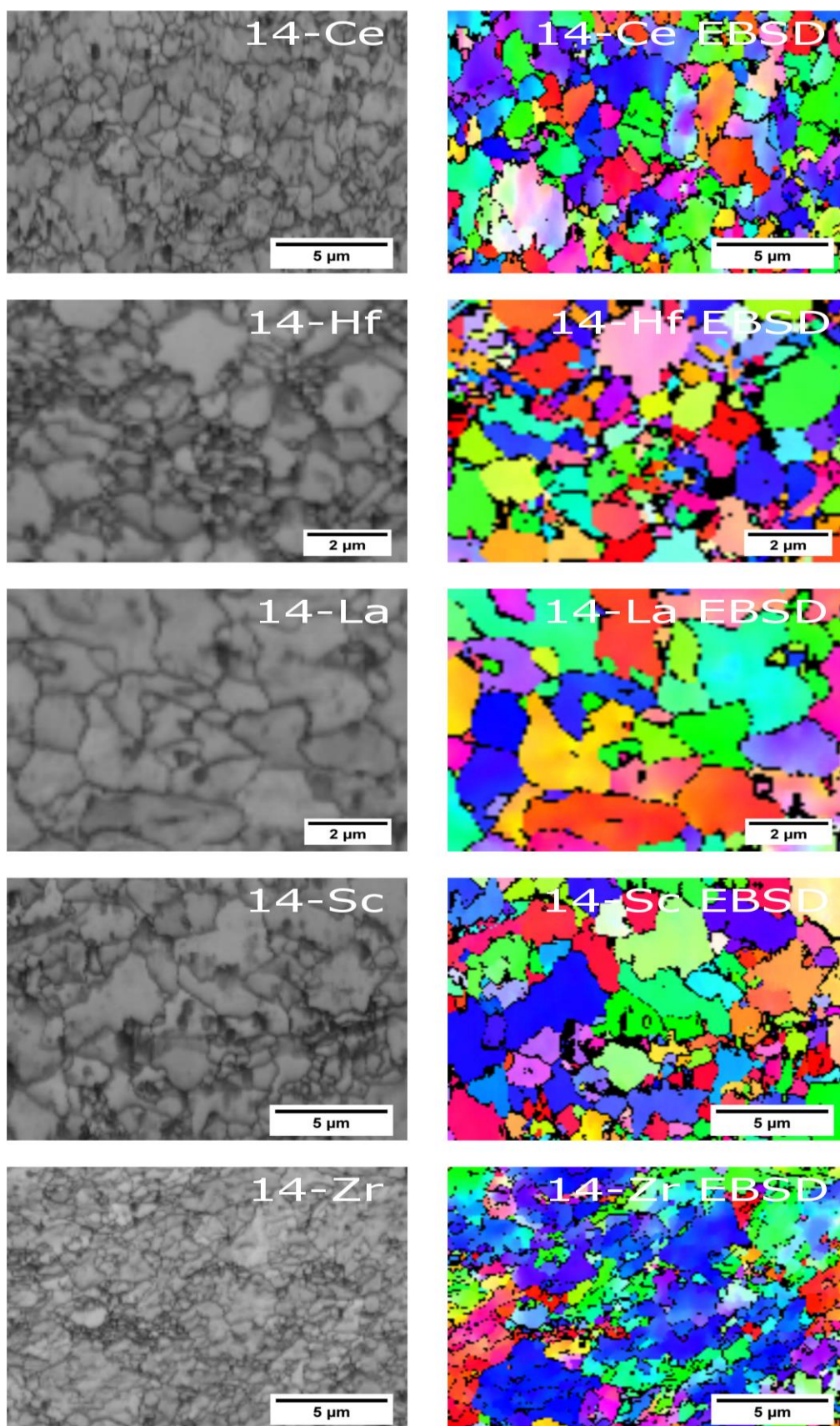




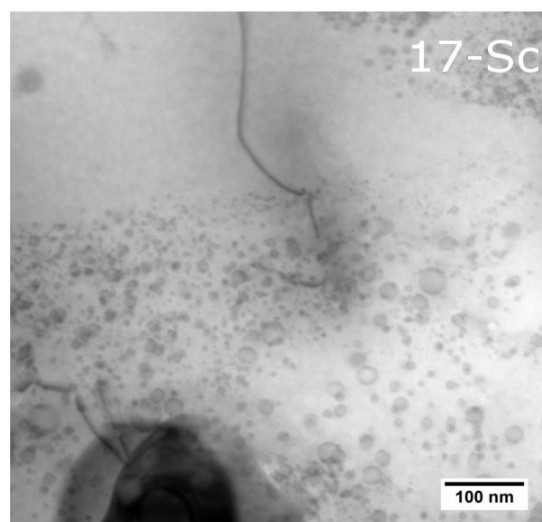
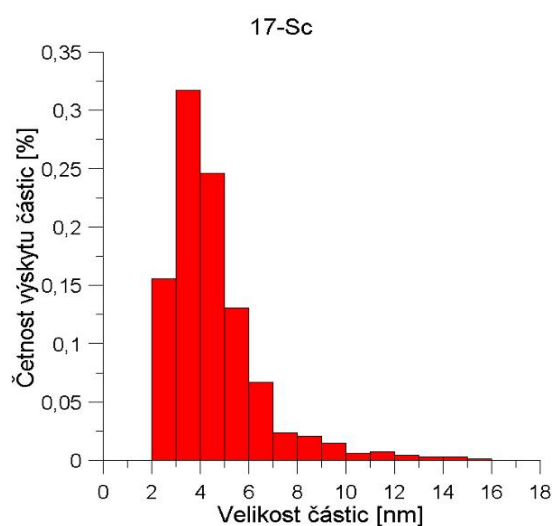
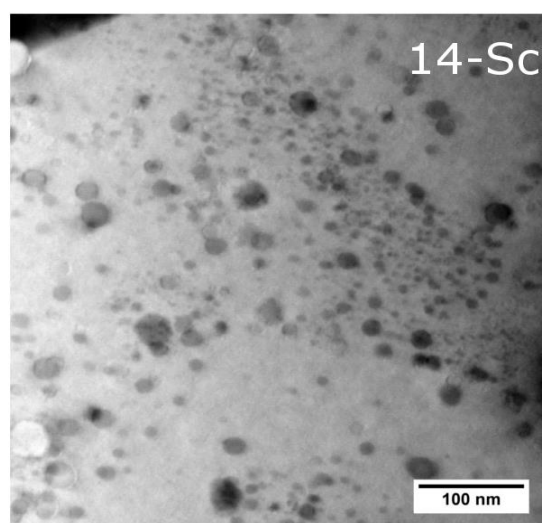
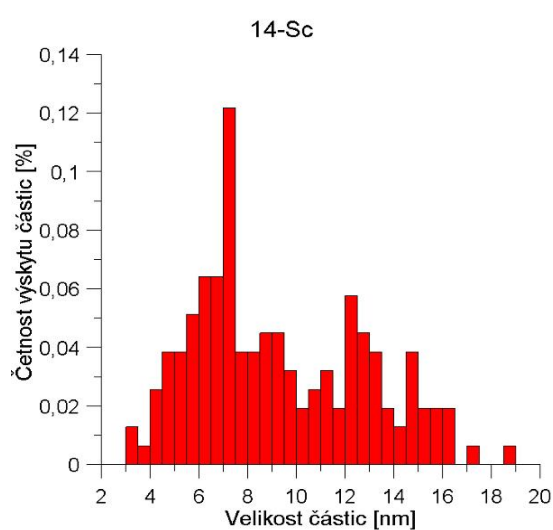
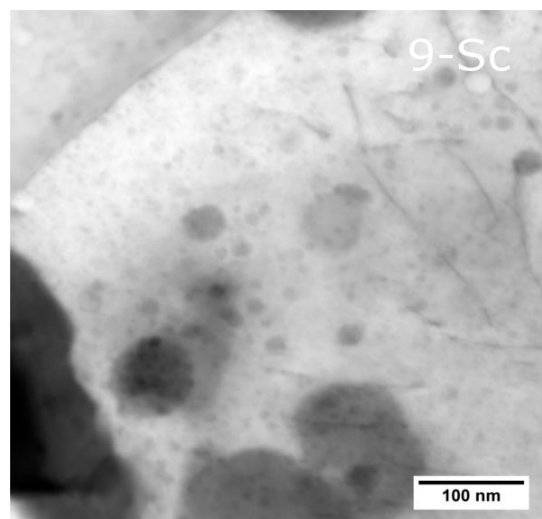
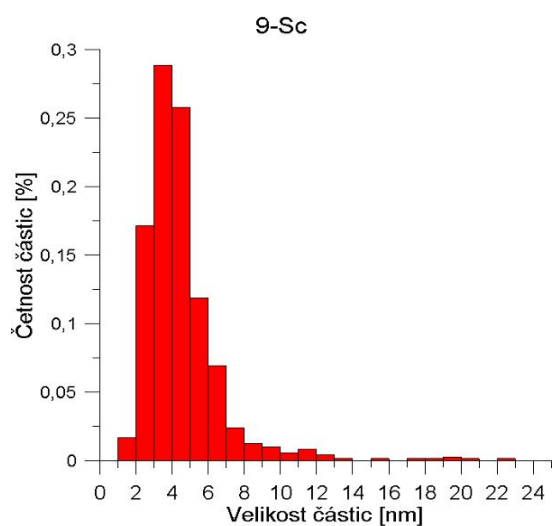
Obr. 59 Srovnání lomových ploch oceli s 9 hm. % chrómu po tahové zkoušce za pokojové teploty



**Obr. 60 Srovnání histogramů velikosti zrn v oceli se 14 hm. % chrómu z experimentální části ii).  
Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy**



Obr. 61 Přehled EBSD analýz sady oceli se 14 hm. % chrómu.



**Obr. 62** Srovnání histogramů velikosti částic Y-Sc-O (vlevo) a přehledové fotografie pořízené pomocí TEM (vpravo) ocelí s 9, 14 a 17 hm. % chrómu z experimentální části ii). Příprava nových typů ODS ocelí zpevněných komplexními oxidy



## 15. Použitá literatura

- [1] International energy outlook 2013. U.S. Department of energy, Washington. DC, 20585: Office of integrated analysis and forecasting; 2013.
- [2] GIF R&D Outlook for Generation IV Nuclear Energy Systems. OECD Nuclear Agency for the Generation IV International Forum; 2009.
- [3] van der Schaaf B, Tavassoli F, Fazio C, Rigal E, Diegele E, Lindau R, et al. The development of EUROFER reduced activation steel. *Fusion Engineering and Design*. 2003;69:197-203.
- [4] Fernandez P, Lancha AM, Lapena J, Serrano M, Hernandez-Mayoral M. Reduced Activation Ferritic/Martensitic Steel Eurofer 97 as Possible Structural Material for Fusion Devices Metallurgical Characterization on As-received Condition and after Simulated Services Conditions. Spain2004. p. 73.
- [5] Kohyama A, Hishinuma A, Gelles DS, Klueh RL, Dietz W, Ehrlich K. Low-activation ferritic and martensitic steels for fusion application. *Journal of Nuclear Materials*. 1996;233-237:138-47.
- [6] Giancarli L, Ferrari M, Futterer MA, Malang S. Candidate blanket concepts for a European fusion power plant study. *Fusion Engineering and Design*. 2000;49-50:445-56.
- [7] Fernandez P, Lancha AM, Lapena J, Hernandez-Mayoral M. Metallurgical characterization of the reduced activation ferritic/martensitic steel Eurofer'97 on as-received condition. *Fusion Engineering and Design*. 2001;58-59:787-92.
- [8] Lindau R, Moslang A, Schirra M, Schlossmacher P, Klimenkov M. Mechanical and microstructural properties of a hiped RAFM ODS-steel. *Journal of Nuclear Materials*. 2002;307:769-72.
- [9] de Castro V, Leguey T, Monge MA, Muñoz A, Pareja R, Amador DR, et al. Mechanical dispersion of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in steel EUROFER 97: process and optimisation. *Journal of Nuclear Materials*. 2003;322:228-34.
- [10] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci*. 2001;46:1-184.
- [11] Benjamin JS. Composite metal powder. Google Patents; 1971.
- [12] El-Eskandarany MS. Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials. Norwich, N.Y.: Noyes Publications; 2001.
- [13] Soni PR. Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications: Cambridge Int Science Publishing,; 2000.

- [14] Pasebani S, Charit I. Effect of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of nanostructured ferritic steels produced by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;599:206-11.
- [15] Gong M, Zhou Z, Hu H, Zhang G, Li S, Wang M. Effects of aluminum on microstructure and mechanical behavior of 14Cr-ODS steels. *Journal of Nuclear Materials*. 2015;462:502-7.
- [16] Hilger I, Boulnat X, Hoffmann J, Testani C, Bergner F, De Carlan Y, et al. Fabrication and characterization of oxide dispersion strengthened (ODS) 14Cr steels consolidated by means of hot isostatic pressing, hot extrusion and spark plasma sintering. *Journal of Nuclear Materials*. 2016;472:206-14.
- [17] Zhenhua Y, Weihao X, Bin H, Qingqing Y, Jiang J. Characteristics of 14Cr-ODS ferritic alloy fabricated by mechanically alloying and microwave sintering. *Journal of Nuclear Materials*. 2015;461:95-9.
- [18] Li SF, Zhou ZJ, Wang PH, Sun HY, Wang M, Zhang GM. Long-term thermal-aging stability of a 16Cr-oxide dispersion strengthened ferritic steel at 973 K. *Materials & Design*. 2016;90:318-29.
- [19] Gil E, Ordás N, García-Rosales C, Iturriza I. Microstructural characterization of ODS ferritic steels at different processing stages. *Fusion Engineering and Design*. 2015;98-99:1973-7.
- [20] Li S, Zhou Z, Li M, Wang M, Zhang G. Microstructure characterization and tensile properties of 18Cr-4Al-oxide dispersion strengthened ferritic steel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;648:39-45.
- [21] Zhao Q, Yu L, Liu Y, Li H. Morphology and structure evolution of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in ODS steel powders during mechanical alloying and annealing. *Advanced Powder Technology*. 2015;26:1578-82.
- [22] Noh S, Choi B-K, Kang SH, Kim TK. Influence of mechanical alloying atmospheres on the microstructures and mechanical properties of 15Cr ODS steels. *Nuclear Engineering and Technology*. 2014;46:857-62.
- [23] Li Y, Shen J, Li F, Yang H, Kano S, Matsukawa Y, et al. Effects of fabrication processing on the microstructure and mechanical properties of oxide dispersion strengthening steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2016;654:203-12.
- [24] Noh S, Choi B-K, Han C-H, Kang SH, Jang J, Jeong Y-H, et al. Effects of Heat Treatments on Microstructures and Mechanical Properties of Dual Phase Ods Steels for High Temperature Strength. *Nuclear Engineering and Technology*. 2013;45:821-6.

- [25] Muroga T, Nagasaka T, Li Y, Abe H, Ukai S, Kimura A, et al. Fabrication and characterization of reference 9Cr and 12Cr-ODS low activation ferritic/martensitic steels. *Fusion Engineering and Design*. 2014;89:1717-22.
- [26] Nagini M, Vijay R, Ramakrishna M, Reddy AV, Sundararajan G. Influence of the duration of high energy ball milling on the microstructure and mechanical properties of a 9Cr oxide dispersion strengthened ferritic–martensitic steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2015;620:490-9.
- [27] Javanbakht M, Salahinejad E, Hadianfard MJ. The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels. *Powder Technology*. 2016;289:37-43.
- [28] Wang M, Sun H, Zou L, Zhang G, Li S, Zhou Z. Structural evolution of oxide dispersion strengthened austenitic powders during mechanical alloying and subsequent consolidation. *Powder Technology*. 2015;272:309-15.
- [29] Seyyed Aghamiri SM, Shahverdi HR, Ukai S, Oono N, Taya K, Miura S, et al. Microstructural characterization of a new mechanically alloyed Ni-base ODS superalloy powder. *Materials Characterization*. 2015;100:135-42.
- [30] Sasaki T, Takezawa K, Ukai S, Oono N, Hayashi S. Effect of heat treatment on the hardness and microstructure in Co–3Al–1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–1.2Hf ODS alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2014;601:139-44.
- [31] Chen C-L, Huang C-L. Milling media and alloying effects on synthesis and characteristics of mechanically alloyed ODS heavy tungsten alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2014;44:19-26.
- [32] Ji W, Wang W, Wang H, Zhang J, Wang Y, Zhang F, et al. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Intermetallics*. 2015;56:24-7.
- [33] Ji W, Fu Z, Wang W, Wang H, Zhang J, Wang Y, et al. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;589:61-6.
- [34] Xie R, Lu Z, Lu C, Liu C. Effects of mechanical alloying time on microstructure and properties of 9Cr–ODS steels. *Journal of Nuclear Materials*. 2014;455:554-60.
- [35] Hilger I, Tegel M, Gorley MJ, Grant PS, Weißgärber T, Kieback B. The structural changes of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ferritic ODS alloys during milling. *Journal of Nuclear Materials*. 2014;447:242-7.

- [36] Alexander GB, Pasfield WH. Process for producing sintered metals with dispersed oxides. Google Patents; 1962.
- [37] Kimura A, Kasada R, Iwata N, Kishimoto H, Zhang CH, Isselin J, et al. Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems. *Journal of Nuclear Materials*. 2011;417:176-9.
- [38] Fischer JJ. Dispersion strengthened ferritic alloy for use in liquid-metal fast breeder reactors (LMFBRs). Google Patents; 1978.
- [39] Humphreys FJ, Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. 1st ed. Oxford, OX, UK ; Tarrytown, N.Y., U.S.A.: Pergamon; 1995.
- [40] Schneibel JH, Heilmaier M, Blum W, Hasemann G, Shanmugasundaram T. Temperature dependence of the strength of fine- and ultrafine-grained materials. *Acta Materialia*. 2011;59:1300-8.
- [41] KO Sanusi GO. Effects of grain size on mechanical properties of nanostructured copper alloy by severe plastic deformation (SPD) process. *Journal of engineering, design and technology*. 2009;7:335-41.
- [42] Mukherjee S, Zhou B, Dasgupta A, Bieler TR. Multiscale modeling of the anisotropic transient creep response of heterogeneous single crystal SnAgCu solder. *International Journal of Plasticity*. 2016;78:1-25.
- [43] Hazzledine PM. Direct versus indirect dispersion hardening. *Scripta Metall Mater*. 1992;26:57-8.
- [44] Li Z, Lu Z, Xie R, Lu C, Shi Y, Liu C. Effects of  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  and  $CeO_2$  additions on microstructure and mechanical properties of 14Cr-ODS ferrite alloys produced by spark plasma sintering. *Fusion Engineering and Design*. 2017;121:159-66.
- [45] Xie R, Lu Z, Lu C, Li Z, Ding X, Liu C. Microstructures and mechanical properties of 9Cr oxide dispersion strengthened steel produced by spark plasma sintering. *Fusion Engineering and Design*. 2017;115:67-73.
- [46] Hoelzer DT, Unocic KA, Sokolov MA, Byun TS. Influence of processing on the microstructure and mechanical properties of 14YWT. *Journal of Nuclear Materials*. 2016;471:251-65.
- [47] Yan P, Yu L, Liu Y, Liu C, Li H, Wu J. Effects of Hf addition on the thermal stability of 16Cr-ODS steels at elevated aging temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;739:368-79.
- [48] Russell KC. Precipitate coarsening and grain growth in steels. *Austenite Formation and Decomposition*. 2003:437-56.



- [49] Dong H, Yu L, Liu Y, Liu C, Li H, Wu J. Effect of hafnium addition on the microstructure and tensile properties of aluminum added high-Cr ODS steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;702:538-45.
- [50] Matsunaga T, Hongo H, Tabuchi M, Sahara R. Suppression of grain refinement in heat-affected zone of 9Cr–3W–3Co–VNb steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2016;655:168-74.
- [51] Hoffmann J, Rieth M, Lindau R, Klimenkov M, Möslang A, Sandim HRZ. Investigation on different oxides as candidates for nano-sized ODS particles in reduced-activation ferritic (RAF) steels. *Journal of Nuclear Materials*. 2013;442:444-8.
- [52] Alexander GB, Iler RK, West SF. Metal oxide-metal composition. Google Patents; 1961.
- [53] T FJ, C YP. Processes for producing dispersions of refractory metal oxides in matrix metals. Google Patents; 1962.
- [54] Xu H, Lu Z, Wang D, Liu C. Microstructural evolution in a new Fe based ODS alloy processed by mechanical alloying. *Nuclear Materials and Energy*. 2016;7:1-4.
- [55] Xu WZ, Li LL, Saber M, Koch CC, Zhu YT, Scattergood RO. Nano ZrO<sub>2</sub> particles in nanocrystalline Fe–14Cr–1.5Zr alloy powders. *Journal of Nuclear Materials*. 2014;452:434-9.
- [56] Sakasegawa H, Chaffron L, Legendre F, Boulanger L, Cozzika T, Brocq M, et al. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2009;384:115-8.
- [57] Murali D, Panigrahi BK, Valsakumar MC, Chandra S, Sundar CS, Raj B. The role of minor alloying elements on the stability and dispersion of yttria nanoclusters in nanostructured ferritic alloys: An ab initio study. *Journal of Nuclear Materials*. 2010;403:113-6.
- [58] Xu H, Lu Z, Wang D, Liu C. Microstructure Refinement and Strengthening Mechanisms of a 9Cr Oxide Dispersion Strengthened Steel by Zirconium Addition. *Nuclear Engineering and Technology*. 2017;49:178-88.
- [59] Zhang L, Yu L, Liu Y, Liu C, Li H, Wu J. Influence of Zr addition on the microstructures and mechanical properties of 14Cr ODS steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2017;695:66-73.
- [60] Xu H, Lu Z, Wang D, Liu C. Effect of zirconium addition on the microstructure and mechanical properties of 15Cr-ODS ferritic Steels consolidated by hot isostatic pressing. *Fusion Engineering and Design*. 2017;114:33-9.

- [61] Zhang J, Li N. Oxidation Mechanism of Steels in Liquid–Lead Alloys. *Oxid Met.* 2005;63:353-81.
- [62] Zhang J, Li N. Review of the studies on fundamental issues in LBE corrosion. *Journal of Nuclear Materials.* 2008;373:351-77.
- [63] Sallez N, Hatzoglou C, Delabrouille F, Sornin D, Chaffron L, Blat-Yrieix M, et al. Precipitates and boundaries interaction in ferritic ODS steels. *Journal of Nuclear Materials.* 2016;472:118-26.
- [64] Committee ONEANS. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies: OECD Nuclear Energy Agency; 2007.
- [65] Tsisar V, Yeliseyeva O, Konys J. Oxidation/dissolution of ferritic ODS steels in static lead with various oxygen content at 650 °C. *Nucl Eng Des.* 2014;280:673-9.
- [66] Yeliseyeva O, Tsisar V, Zhou Z. Corrosion behavior of Fe–14Cr–2W and Fe–9Cr–2W ODS steels in stagnant liquid Pb with different oxygen concentration at 550 and 650°C. *Journal of Nuclear Materials.* 2013;442:434-43.
- [67] Schroer C, Wedemeyer O, Novotny J, Skrypnik A, Konys J. Performance of 9% Cr steels in flowing lead-bismuth eutectic at 450 and 550 °C, and 10 –6 mass% dissolved oxygen. *Nucl Eng Des.* 2014;280:661-72.
- [68] Schroer C, Koch V, Wedemeyer O, Skrypnik A, Konys J. Silicon-containing ferritic/martensitic steel after exposure to oxygen-containing flowing lead–bismuth eutectic at 450 and 550 °C. *Journal of Nuclear Materials.* 2016;469:162-76.
- [69] Takaya S, Furukawa T, Müller G, Heinzl A, Jianu A, Weisenburger A, et al. Al-containing ODS steels with improved corrosion resistance to liquid lead–bismuth. *Journal of Nuclear Materials.* 2012;428:125-30.
- [70] Jianu A, Fetzer R, Weisenburger A, Doyle S, Bruns M, Heinzl A, et al. Stability domain of alumina thermally grown on Fe–Cr–Al-based model alloys and modified surface layers exposed to oxygen-containing molten Pb. *Journal of Nuclear Materials.* 2016;470:68-75.
- [71] Zhang G, Zhou Z, Mo K, Wang P, Miao Y, Li S, et al. The microstructure and mechanical properties of Al-containing 9Cr ODS ferritic alloy. *Journal of Alloys and Compounds.* 2015;648:223-8.
- [72] Isselin J, Kasada R, Kimura A, Okuda T, Inoue M, Ukai S, et al. Effects of Zr Addition on the Microstructure of 14%Cr4%Al ODS Ferritic Steels. *Mater Trans.* 2010;51:1011-5.

- [73] Gao R, Zhang T, Wang XP, Fang QF, Liu CS. Effect of zirconium addition on the microstructure and mechanical properties of ODS ferritic steels containing aluminum. *Journal of Nuclear Materials*. 2014;444:462-8.
- [74] Dou P, Kimura A, Kasada R, Okuda T, Inoue M, Ukai S, et al. TEM and HRTEM study of oxide particles in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened steel with Zr addition. *Journal of Nuclear Materials*. 2014;444:441-53.
- [75] Dong H, Yu L, Liu Y, Liu C, Li H, Wu J. Enhancement of tensile properties due to microstructure optimization in ODS steels by zirconium addition. *Fusion Engineering and Design*. 2017.
- [76] Dou P, Kimura A, Kasada R, Okuda T, Inoue M, Ukai S, et al. TEM and HRTEM study of oxide particles in an Al-alloyed high-Cr oxide dispersion strengthened ferritic steel with Hf addition. *Journal of Nuclear Materials*. 2017;485:189-201.
- [77] Ukai S, Narita T, Alamo A, Parmentier P. Tube manufacturing trials by different routes in 9CrW-ODS martensitic steels. *Journal of Nuclear Materials*. 2004;329-333:356-61.
- [78] Miller MK, Hoelzer DT, Kenik EA, Russell KF. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957. *Journal of Nuclear Materials*. 2004;329-333:338-41.
- [79] Strehl G, González-Carrasco JL, Peris JL, Montealegre MA, García S, Atienza C, et al. Application of thermal oxidation to the development of PM 2000 as potential biomaterial for medical devices. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201:148-56.
- [80] Di Gabriele F, Amore S, Scaiola C, Arato E, Giuranno D, Novakovic R, et al. Corrosion behaviour of 12Cr-ODS steel in molten lead. *Nucl Eng Des*. 2014;280:69-75.
- [81] Husák R. Mechanické legování a zhutňování kovových kompozitních prášků. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství; 2014. 94s Vedoucí diplomové práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D..
- [82] Li Q. Modeling the microstructure–mechanical property relationship for a 12Cr–2W–V–Mo–Ni power plant steel. *Materials Science and Engineering A*. 2003;361:385-91.
- [83] Dadé M, Malaplate J, Garnier J, De Geuser F, Barcelo F, Wident P, et al. Influence of microstructural parameters on the mechanical properties of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr steels. *Acta Materialia*. 2017;127:165-77.
- [84] Williams CA, Unifantowicz P, Baluc N, Smith GDW, Marquis EA. The formation and evolution of oxide particles in oxide-dispersion-strengthened ferritic steels during processing. *Acta Materialia*. 2013;61:2219-35.

- [85] Ordas N, Gil E, Cintins A, de Castro V, Leguey T, Iturriza I, et al. The role of yttrium and titanium during the development of ODS ferritic steels obtained through the STARS route: TEM and XAS study. *Journal of Nuclear Materials*. 2018;504:8-22.
- [86] Ukai S, Nishida T, Okada H, Okuda T, Fujiwara M, Asabe K. Development of Oxide Dispersion Strengthened Ferritic Steels for FBR Core Application, (I). *Journal of Nuclear Science and Technology*. 1997;34:256-63.
- [87] Fantozzi G, Orange G, Liang KM, Gautier M, Duraud JP, Maire P, et al. Effect of Nonstoichiometry on Fracture-Toughness and Hardness of Yttrium-Oxide Ceramics. *J Am Ceram Soc*. 1989;72:1562-3.
- [88] Krell A, Schadlich S. Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics. *Mat Sci Eng a-Struct*. 2001;307:172-81.
- [89] Materna-Morris E, Lindau R, Schneider H-C, Möslang A. Tensile behavior of EUROFER ODS steel after neutron irradiation up to 16.3 dpa between 250 and 450 °C. *Fusion Engineering and Design*. 2015;98-99:2038-41.
- [90] Lindau R, Möslang A, Rieth M, Klimiankou M, Materna-Morris E, Alamo A, et al. Present development status of EUROFER and ODS-EUROFER for application in blanket concepts. *Fusion Engineering and Design*. 2005;75-79:989-96.
- [91] Henry J, Averty X, Alamo A. Tensile and impact properties of 9Cr tempered martensitic steels and ODS-FeCr alloys irradiated in a fast reactor at 325°C up to 78dpa. *Journal of Nuclear Materials*. 2011;417:99-103.
- [92] Malitckii E, Yagodzinskyy Y, Hänninen H. Hydrogen-induced crack nucleation in tensile testing of EUROFER 97 and ODS-EUROFER steels at elevated temperature. *Journal of Nuclear Materials*. 2015;466:286-91.
- [93] McClintock DA, Sokolov MA, Hoelzer DT, Nanstad RK. Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT. *Journal of Nuclear Materials*. 2009;392:353-9.
- [94] Hadraba H, Husak R, Stratil L, Siska F, Chlup Z, Puchy V, et al. Survey of oxide candidate for advanced 9%, 14% and 17%Cr ODS steels for fusion applications. *Fusion Engineering and Design*. 2017;124:1028-32.
- [95] Li WX, Hao T, Gao R, Wang XP, Zhang T, Fang QF, et al. The effect of Zr, Ti addition on the particle size and microstructure evolution of yttria nanoparticle in ODS steel. *Powder Technology*. 2017;319:172-82.

- [96] Li L, Xu W, Saber M, Zhu Y, Koch CC, Scattergood RO. Influence of scandium addition on the high-temperature grain size stabilization of oxide-dispersion-strengthened (ODS) ferritic alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2015;636:565-71.
- [97] Li L, Saber M, Xu W, Zhu Y, Koch CC, Scattergood RO. High-temperature grain size stabilization of nanocrystalline Fe–Cr alloys with Hf additions. *Materials Science and Engineering: A*. 2014;613:289-95.
- [98] Saber M, Kotan H, Koch CC, Scattergood RO. Thermal stability of nanocrystalline Fe–Cr alloys with Zr additions. *Materials Science and Engineering: A*. 2012;556:664-70.
- [99] Stratil L, Siska F, Hadraba H, Bartkova D, Fintova S, Puchy V. Fracture behavior of the ODS steels prepared by internal oxidation. *Fusion Engineering and Design*. 2017;124:1108-11.
- [100] Hojna A, Hadraba H, Di Gabriele F, Husak R. Behaviour of pre-stressed T91 and ODS steels exposed to liquid lead-bismuth eutectic. *Corrosion Science*. 2018;131:264-77.
- [101] Lim J, Nam HO, Hwang IS, Kim JH. A study of early corrosion behaviors of FeCrAl alloys in liquid lead–bismuth eutectic environments. *Journal of Nuclear Materials*. 2010;407:205-10.
- [102] Cionea C, Abad MD, Aussat Y, Frazer D, Gubser AJ, Hosemann P. Oxide scale formation on 316L and FeCrAl steels exposed to oxygen controlled static LBE at temperatures up to 800 °C. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016;144:235-46.
- [103] Weisenburger A, Heinzl A, Müller G, Muscher H, Rousanov A. T91 cladding tubes with and without modified FeCrAlY coatings exposed in LBE at different flow, stress and temperature conditions. *Journal of Nuclear Materials*. 2008;376:274-81.
- [104] Li N. Active control of oxygen in molten lead–bismuth eutectic systems to prevent steel corrosion and coolant contamination. *Journal of Nuclear Materials*. 2002;300:73-81.
- [105] Weisenburger A, Aoto K, Müller G, Heinzl A, Schumacher G, Furukawa T. Behaviour of chromium steels in liquid Pb–55.5Bi with changing oxygen content and temperature. *Journal of Nuclear Materials*. 2006;358:69-76.
- [106] Hojna A, Di Gabriele F, Hadraba H, Husak R, Kubena I, Rozumova L, et al. Fracture behaviour of the 14Cr ODS steel exposed to helium and liquid lead. *Journal of Nuclear Materials*. 2017;490:143-54.

## **16. Seznam publikací**

### **2014**

H. Hadraba, R. Husák, I. Kuběna, R. Bureš, M. Fáberová, M. Strečková: Preparation of ferritic 17 % Cr ODS steel by mechanical alloying from prealloyed steel powder. Powder Metallurgy Progress 14 (2014) 222-227, ISSN 1335-8987.

H. Hadraba, M. Strečková, R. Husák, P. Roupčová: Mechanical alloying of 80Ni-14.7Fe-4.4Mo-0.5Mn-0.3Si soft magnetic material of Permalloy type. Powder Metallurgy Progress 14 (2014) 208-214, ISSN 1335-8987.

### **2017**

A. Hojná, F. Di Gabriele, H. Hadraba, R. Husák, I. Kuběna, L. Rozumová, P. Bublíková, J. Kalivodová, J. Matějček: Fracture behaviour of 14Cr ODS steel exposed to Helium and liquid Lead, Journal of Nuclear Materials 490 (2017) 143-154.

A. Hojná, H. Hadraba, F. Di Gabriele, R. Husák, I. Kuběna, L. Rozumová, D. Marušáková: Corrosion-Mechanical Behavior of T91 and 14-19Cr ODS Steels Exposed to Flowing Lead-Bismuth, Solid State Phenomena 258 (2016) 627- 630, ISSN: 1662-9779

H. Hadraba, R. Husak, L. Stratil, F. Siska, Z. Chlup, V. Puchy and J. Michalicka: Survey of Oxide Candidate for Advanced 9 %, 14 % and 17 % Cr Ods Steels for Fusion Applications, Fusion Engineering and Design 124, (2017): 1028-1032.

A. Hojna, J. Michalicka, H. Hadraba, F. Di Gabriele, J. Duchon, L. Rozumova and R. Husak: Fracture Resistance of 14Cr ODS Steel Exposed to a High Temperature Gas, Metals 7, no. 12 (2017).

**2018**

A. Hojna, H. Hadraba, F. Di Gabriele and R. Husak: Behaviour of Pre-Stressed T91 and ODS Steels Exposed to Liquid Lead-Bismuth Eutectic, *Corrosion Science* 131, (2018): 264-277.

F. Siska, L. Stratil, H. Hadraba, S. Fintova, I. Kubena, V. Hornik, R. Husak, D. Bartkova, T. Zálezal: Strengthening Mechanisms of Different Oxide Particles in 9Cr ODS Steel at High Temperatures, *Materials Science and Engineering: A* 732, (2018): 112-119.

T. Zalezak, F. Siska, L. Stratil, S. Fintova, V. Hornik, D. Bartkova, R. Husak, J. Svoboda and A. Dlouhy: An Integration of 3D Discrete Dislocation Dynamics with Numerical Tensile Testing, *Acta Physica Polonica A* 134, no. 3 (2018): 779-782.

## **17. Seznam konferenčních příspěvků**

### **2014**

H. Hadraba, R. Husák, I. Kuběna, R. Bureš, M. Fáberová, I. Strečková: Preparation of ferritic 17 % Cr ODS steel by mechanical alloying from prealloyed steel powder. Book of abstracts of Deformation and Fracture in PM Materials DFPM 2014 International conference, October 26-29 2014 Stará Lesná, Slovak Republic, p. 51. Institute of Materials Research of the Slovak Academy of Sciences in Košice, Slovak Republic. ISBN 978-80-970964-8-9.

H. Hadraba, M. Strečková, R. Husák, P. Roupcová: Mechanical alloying of 80Ni-14.7Fe-4.4Mo-0.5Mn-0.3Si soft magnetic material of Permalloy type. Book of abstracts of Deformation and Fracture in PM Materials DFPM 2014 International conference, October 26-29 2014 Stará Lesná, Slovak Republic, p. 32. Institute of Materials Research of the Slovak Academy of Sciences in Košice, Slovak Republic. ISBN 978-80-970964-8-9.

### **2015**

R. Husák, H. Hadraba: Fabrication of ODS steels from pre-alloyed powder steel and atomic powders. Conference book of Multi-level Design of Advanced Materials, 2015, Velké Bílovice, CZ. ISBN 978-80-214-5146-9

P. Roupcová, H. Hadraba, R. Husák, M. Strečková: Crystalline structure development during mechanical alloying and subsequent compaction of Ni-Fe alloy. Book of abstracts of International Conference Fraktografia/Fractography 2015, 21.10-25.10 2015, Stará Lesná, Slovakia.

H. Hadraba, M. Strečková, R. Husák: Mechanical properties of Fe-Si and Ni-Fe core-shell particles coated by NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite. Book of abstracts of International Conference Fraktografia/Fractography 2015, 21.10-25.10 2015, Stará Lesná, Slovakia.



A. Hojná, H. Hadraba, J. Kalivodová, R. Husák, I. Kuběna: Different mechanical behaviour of MA957 ODS steel exposed to helium of 720°C and lead of 650°C. 12th International Conference on the Mechanical Behavior of Materials (ICM 12), Karlsruhe, Germany, 13. May 2015.

H. Hadraba, R. Husák, A. Hojná, F. Di Gabrielle F.: Embrittlement of ferritic Cr-ODS steels in lead/lead-bismuth environments. Book of abstracts of 17th International Conference on the Strength of Materials (ICSMA17), 9.8.–14.8. 2015, Brno, Czech Republic.

H. Hadraba, R. Husák, A. Hojná, F. Di Gabriele: Embrittlement of 14Cr ferritic ODS steels in liquid lead. Book of abstracts of 17th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM17), 11. 10 – 16. 10 2015, Aachen, Germany.

## **2016**

R. Husák, H. Hadraba, L. Stratil, V. Puchý: CoMParison of 9Cr and 14Cr ODS steels with different oxide. Book of abstracts of 13th Junior EUROMAT, Lausanne, Switzerland, 10-14 July 2016, Abstract number: 2709. ISBN 978-2-8399-1926-5

H. Hadraba, R. Husák, L. Stratil, F. Šiška, V. Puchý: Survey of oxide candidate for advanced 9 %, 14 % and 17 % Cr ODS steels for fusion applications. Book of abstracts of SOFT2016 – 29th Symposium on Fusion Technology, 5.9.-9.9. 2016, Praha, Czech Republic.

H. Hadraba, R. Husák, L. Stratil, V. Puchý: Influence of yttria and alumina nano-particles to mechanical properties of 9-17Cr ODS steels. Book of abstracts of MSMF-8, 2016, Brno.

A. Hojná, H. Hadraba, F. Di Gabriele, R. Husák, I. Kuběna, L. Rozumová, D. Marušáková: Corrosion-mechanical behavior of T91 and 9-20Cr ODS steels exposed to flowing lead-bismuth. Book of abstracts of International conference MSMF-8, 2016, Brno.

A. Hojná, H. Hadraba, F. Di Gabriele, R. Husák, L. Rozumová, P. Bubliková: Behaviour of pre-stressed 14 and 19Cr ODS steels exposed to lead-bismuth. Conference NuMat, 2016, November, Montpellier, Francie, Elsevier.

A. Hojná, H. Hadraba, F. Di Gabriele, R. Husák, L. Rozumová, D. Marušáková: Response to load in liquid lead-bismuth of T91 and 14-19Cr ODS steels. Proceedings of International conference “Utilization of SUSEN technologies for the Gen IV development”, CVR, Husinec, Czechia, November 24, 2016, pp. 75-81, ISBN 978-80-270-0925-1.

## **2017**

R. Husák, H. Hadraba, A. Hojná, F. Di Gabriele, F. Šiška, L. Stratil: Mechanical behaviour of 19 % Cr ferritic alumina-forming ODS steel exposed to lead-bismuth corrosive environment, Conference METAL 2017, 26. květen, Brno, Česká Republika